Segunda edición

Manuel Aguilar Sanjuán

Introducción a los Equilibrios Iónicos

EDITORIAL REVERTÉ

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

Introducción a los

Equilibrios Iónicos

Segunda edición

Manuel Aguilar Sanjuán

Catedrático de Química Analítica de la
Universidad Politécnica de Catalunya



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · Caracas · México

Introducción a los Equilibrios Iónicos

Edición en e-book:
© Editorial Reverté. S.A., 2012
ISBN: 978-84-291-9322-0

Edición en papel:
© Editorial Reverté. S.A., 1999
ISBN: 978-84-291-7550-9

Propiedad de:
EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto, 13-15, Local B
08029 Barcelona
Tel: (34) 93 419 33 36
Fax: (34) 93 419 51 89
reverte@reverte.com
www.reverte.com

Con el recuerdo de

Juan Torres Virlan, maestro
Juan Friend Martin, médico

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

Prólogo

Presentación de la segunda edición

La experiencia acumulada en la utilización de la primera edición de este libro en los diferentes cursos de química e ingeniería química en la UPC, así como los comentarios y orientaciones procedentes de profesores de química analítica de otras universidades, nos hizo pensar que el material presentado era potencialmente interesante y tenía un gran valor didáctico, aunque era incompleto tanto en su estructura como en su contenido para adaptarlo de forma incondicional a los diferentes programas de los cursos introductorios de equilibrios iónicos.

A partir de estas reflexiones, llegamos a la conclusión de que debíamos abordar el estudio de los equilibrios iónicos siguiendo las pautas curriculares de los cursos introductorios de la asignatura Equilibrios Iónicos de las Facultades de Ciencias y Escuelas Superiores y Técnicas de Ingeniería, Departamentos de Medio Ambiente y Facultades de Ciencias del Mar, y que debíamos hacerlo desde una perspectiva más general que abarcara todos los conocimientos que dentro de cada campo de actividad constituyen una unidad didáctica fundamental.

La necesidad de diseñar un curso de estas características nos llevó a introducir nuevos capítulos y a reorganizar y ampliar el material existente siguiendo siempre las pautas clásicas en el estudio de las reacciones en sistemas en equilibrio. Así, el texto que presentamos puede ser dividido en 4 grandes apartados que corresponden a los aspectos teóricos y aplicados que habitualmente componen los cuerpos de conocimiento que denominamos equilibrios ácido-base, equilibrios de solubilidad, equilibrios de complejación y equilibrios de oxidación-reducción. El cuerpo de aplicaciones hace referencia a problemas

de base químico-analítica y a problemas de medio ambiente. Estos problemas se presentan como ejemplos modelo muy simplificados que ayudan por una parte a entender los métodos de análisis basados en las reacciones que son termodinámicamente reversibles y por otra parte nos proporcionan guías metodológicas para afrontar problemas de medio ambiente que están relacionados con disoluciones acuosas que tienen un exceso de H^+ y OH^- además de iones metálicos, compuestos sólidos poco solubles y aniones inorgánicos.

Se incia el trabajo con el estudio de los equilibrios ácido-base que se reúnen en un conjunto de 4 capítulos donde se abordan los diferentes aspectos de las reacciones ácido-base y sus aplicaciones más conocidas. Aquí se introducen los conceptos y definiciones características, la escala de acidez y se describe el comportamiento termodinámico y los límites de los protolitos fuertes y débiles en el disolvente agua. El segundo capítulo está dedicado integramente al cálculo de los equilibrios ácido-base, con ácidos y bases mono y polipróticos. Posteriormente se tratan los problemas asociados a la preparación y utilización de disoluciones tampón y las valoraciones ácido-base. De forma simultánea, se introducen las características y utilización de los indicadores visuales y se desarrollan ecuaciones sencillas para el cálculo del error de valoración. En la parte final, se hace un estudio interesante sobre la obtención de la función de la capacidad tampón de un protolito y su relación con la forma de su curva de valoración teórica.

En los capítulos 5 y 6 se tratan las reacciones de solubilidad y sus aplicaciones en los problemas de precipitación y separación de iones metálicos. Así, el capítulo 5 se dedica preferentemente a estudiar los aspectos fundamentales de las reacciones de precipitación y se presentan algunos cálculos gráficos sobre la solubilidad de compuestos conocidos.

En el capítulo 6 se aborda la influencia de las reacciones simultáneas en la solubilidad y se estudia detalladamente la precipitación y redisolución de hidróxidos y sulfuros metálicos y sus aplicaciones en problemas modelo que están relacionados con la eliminación de metales a partir de líquidos procedentes de la industria química y minera. En la parte final de este capítulo, se hace una presentación gráfica de los métodos de Mohr y Volhard en la que se estudian con ciertos detalles los dos procesos de valoración por precipitación y se realiza el cálculo teórico del error asociado a la puesta a punto del método experimental.

Los capítulos 7 y 8, que están dedicados al estudio de las reacciones de complejación en disolución y sus aplicaciones más importantes, son los más originales ya que contiene un tipo de información poco frecuente en los libros de texto.

Así, la primera parte, capítulo 7, se inicia con una presentación elemental de la teoría de la coordinación y una descripción del comportamiento y características de las disoluciones que contienen iones metálicos y ligandos complejantes. Posteriormente, se abordan los problemas de cálculos de equilibrio, que se desarrollan fundamentalmente utilizando los diagramas de fracción y los diagramas logarítmicos relativos. Aquí se diferencia el comportamiento de los ligandos protolíticos y no protolíticos y se desarrolla un método gráfico aproximado para delimitar las zonas homogéneas en los sistemas metal-ligando en en sistema agua, donde sólo tienen lugar reacciones de complejación. Se cierra el capítulo con un estudio modelo sobre la evolución de la solubilidad de un compuesto sólido en presencia de los ligandos complejantes de distintas naturaleza.

En el capítulo 8 se presenta una introducción al Análisis Complexométrico, donde se aborda el cálculo de las constantes condicionales mediante un sistema muy sencillo basado en las ecuaciones del balance de masas. Aquí, se construyen diagramas logarítmicos condicionales y se abordan interesantes problemas de planificación experimental en el campo de las valoraciones de iones metálicos. También se estudian procesos de valoración establecidos, tanto de un solo ion como de una mezcla de cationes, y se introduce la utilización de agentes enmascarantes conocidos. Simultáneamente, se describen las características y detalles del funcionamiento de los indicadores metalocrómicos y se realiza el cálculo teórico del error de valoración de diferentes procesos.

La última parte del libro, capítulo 9, es de carácter netamente introductorio y está dedicado al estudio de las reacciones redox utilizando la escala de pe. Por ello, contiene una parte teórica muy elemental donde se introducen las definiciones principales, se construye la escala de potencial redox y se define la variable pe, que permite construir de forma inmediata los diagramas logarítmicos redox relativos. Acto seguido, se presentan ideas prácticas sobre el control del potencial redox de una disolución y se definen las condiciones de tamponamiento redox. Finalmente, se estudian diversos ejemplos modelo relacionados preferentemente con problemas medioambientales, donde es pertinente la eliminación de especies químicas no deseadas o nocivas mediante procesos de oxidación-reducción en modelos de aguas contaminadas.

Manuel Aguilar Sanjuán
Catedrático de Química Analítica de la UPC

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

Índice analítico

CAPÍTULO 3: MEZCLAS DE DISOLUCIONES PROTOLÍTICAS 79

CAPÍTULO 4: CAPACIDAD TAMPÓN Y REACCIONES ÁCIDO-BASE 141

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

CAPÍTULO

1

Equilibrios ácido-base

1.1 ■ Introducción

Un caso muy especial de las reacciones que tienen lugar por intercambio de partículas es aquel en el que se producen transferencias de protones. Las especies que participan en estos procesos —dadores y aceptores de protones— se conocen con el nombre genérico de *ácidos* y *bases*.

Dada la gran importancia de este tipo de reacciones, nos extenderemos considerablemente en su estudio. Los aspectos formales y metodológicos del estudio de los equilibrios ácido-base pueden adaptarse fácilmente al estudio de otros tipos de reacciones, y por este motivo muchos de los conceptos e ideas que surgen en este capítulo pueden aplicarse incondicionalmente a otros procesos de transferencia (reacciones redox, reacciones de complejación, etc).

1.2 ■ Definición de ácido y base. Teoría de Brönsted

En una reacción de intercambio de protones, que también llamaremos protólisis, debe existir una especie que ceda protones y, simultáneamente, otra que los acepte. En 1923, Brönsted llamó ácidos a las especies que ceden protones y bases a las que los aceptan. Esta definición, dada simultáneamente por Lowry, que puede esquematizarse de la siguiente forma

$$\underset{\text{(dador)}}{\text{Ácido}} = \underset{\text{(aceptor)}}{\text{Base}} + H^+ \qquad (1.1)$$

constituye la base de un cuerpo de doctrina que en la mayoría de los libros de texto se denomina *Teoría de Brönsted-Lowry*.

Evidentemente, según este esquema los ácidos y las bases pueden ser especies neutras o cargadas, tal como indican las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} HA &= A^- + H^+ \\ NH_4^+ &= NH_3 + H^+ \end{aligned}$$

Por otra parte, un ácido y una base relacionados como indica la ec. (1.1), se dice que son *conjugados* o *correspondientes* y, por definición, constituyen un *par ácido-base*. Los ácidos y las bases que sólo pueden intercambiar un protón se denominan *monopróticos* y los que pueden ceder o captar más de un protón se conocen con el nombre de *polipróticos*. Así, de los siguientes pares

$$\begin{aligned} HA &= A^- + H^+ \\ HSO_4^- &= SO_4^{2-} + H^+ \\ H_2CO_3 &= HCO_3^- + H^+ \\ HCO_3^- &= CO_3^{2-} + H^+ \\ H_3PO_4 &= H_2PO_4^- + H^+ \end{aligned}$$

las formas HA y HSO_4^- se comportan como ácidos monopróticos mientras que las especies A^- y SO_4^{2-} son bases monopróticas. Igualmente, se puede considerar la especie H_3PO_4 como un ácido triprótico mientras que el anión CO_3^{2-} se comportará como una base diprótica.

De forma general, los ácidos y las bases pueden recibir el nombre de *protolitos*. Así, todas las especies que puedan obtenerse a partir de un protolito dado mediante reacciones de intercambio de protones constituyen un sistema ácido-base. Según esta definición, el protolito que conocemos por ácido carbónico se compone de las siguientes especies: H_2CO_3, que da nombre al sistema y las formas HCO_3^- y CO_3^{2-} obtenidas a través de las siguientes reacciones

$$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$$
$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$$

Esto significa que si disponemos de una disolución de H_2CO_3, o si disolvemos Na_2CO_3(s) ó $NaHCO_3$(s) en agua, existirán siempre en el equilibrio las especies CO_3^{2-}, HCO_3^- y H_2CO_3, que constituyen los pares ácido-base H_2CO_3-HCO_3^- y HCO_3^--CO_3^{2-}.

En un sistema constituido por más de un par ácido-base, existen formas que pueden actuar indistintamente como ácidos (cediendo protones) o como bases (aceptando protones), que se conocen como *anfóteros* o *anfolitos*. Así, en el sistema ácido fosfórico, que está compuesto por los siguientes pares ácido-base

$$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$$
$$H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$$
$$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$$

las especies H_3PO_4 y PO_4^{3-} son las únicas que pueden ceder o aceptar un solo protón y por ello son, respectivamente, un ácido y una base. Por otra parte, las especies $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} pueden tanto aceptar como ceder protones y por ello, se consideran los anfolitos del sistema.

1.3 ■ Reacciones ácido-base

Cuando hablamos de disoluciones acuosas damos por hecho que en ningún par o sistema ácido-base existen protones en la forma libre H^+, ya que una vez formados son captados inmediatamente por cualquier base que exista en el medio (por ejemplo, la base componente del sistema disolvente) para dar un nuevo ácido. Este razonamiento implica la existencia simultánea de dos pares ácido-base, uno procedente del protolito disuelto y otro del sistema disolvente. Por ello, el proceso de transferencia de protones podría representarse de la siguiente forma

$$a_1 = b_1 + H^+ \tag{1.2}$$
$$b_0 + H^+ = a_0 \tag{1.3}$$

donde a_1-b_1 representa el par disuelto y a_0-b_0 el par procedente del disolvente. La reacción total, suma de los procesos parciales en (1.2) y (1.3), vendrá representada por la siguiente ecuación

$$a_1 + b_0 = b_1 + a_0 \tag{1.4}$$

que nos indica la transferencia protónica desde el ácido a_1 a la base b_0. Este proceso, que de forma general se representa por la ec. (1.4), se conoce con el nombre de *reacción ácido-base*. Así, cuando se disuelve un ácido en agua, cederá protones si el disolvente se comporta como una base, es decir, manifiesta su capacidad para captarlos. De la misma forma, una base sólo puede protolizarse en un disolvente ácido, es decir, en un disolvente que pueda cederle protones. Por otra parte, si el disolvente carece de propiedades ácido-base, esto es, si no puede ceder o captar protones, el ácido disuelto no se protolizará y permanecerá en la disolución en forma molecular. Esto significa que la capacidad de una especie para ceder protones se manifiesta en presencia de una base con capacidad para captarlos.

Los disolventes que por sus propiedades no pueden protolizar los ácidos y las bases se denominan *apróticos*. El benceno es un caso típico, y así al disolver ácido acético en este disolvente no se produce la protólisis del ácido, que permanece en la disolución en su forma no disociada HA. Por otra parte, los disolventes como el agua, que por sus características físico-químicas facilitan los procesos de transferencia de protones, se denominan *protolíticos*.

El disolvente agua, que representamos por la fórmula H_2O, es una forma del sistema ácido-base H_3O^+ - H_2O - OH^-, que muestra propiedades anfóteras, según indican las siguientes reacciones

$$\text{(ácido)} \qquad H_2O = OH^- + H^+ \tag{1.5}$$

$$\text{(base)} \qquad H_2O + H^+ = H_3O^+ \tag{1.6}$$

Por ello, tanto los ácidos como las bases se protolizarán en el disolvente H_2O.

Desde esta perspectiva, las formas H_3O^+, OH^- y H_2O pueden considerarse como representaciones esquemáticas que facilitan la formulación de las reacciones de transferencia de protones. Es conocido que las moléculas de H_2O se asocian entre sí mediante puentes de hidrógeno. Por ello, la molécula de agua libre representada por la fórmula H_2O tiene pocas posibilidades de existir en disolución en cantidades apreciables. Es más lógico pensar que lo que normalmente formulamos como H_2O sean grupos de moléculas de diferentes formas y tamaños enlazadas entre sí mediante puentes de hidrógeno. Por las mismas razones, la existencia en disolución de cantidades apreciables de las especies H^+ y OH^- es poco probable. Hecha esta observación, de aquí en adelante consideraremos que las formas H_3O^+ y OH^- son las especies resultantes de los procesos de transferencia protónica en el sistema disolvente agua, que esquemáticamente representaremos por la fórmula H_2O.

Teniendo en cuenta esta consideración, al disolver un ácido HA en agua tienen lugar las siguientes reacciones

$$HA = A^- + H^+ \tag{1.7}$$

$$H_2O + H^+ = H_3O^+ \tag{1.8}$$

El proceso total, suma de las reacciones parciales, podrá ser representado por la siguiente reacción

$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+ \tag{1.9}$$

Si se disuelve una base en agua, podemos considerar las siguientes reacciones parciales,

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$
$$H_2O = OH^- + H^+$$

y el proceso total, vendrá representado por la siguiente reacción

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^- \qquad (1.10)$$

Las reacciones (1.9) y (1.10) indican que las disoluciones acuosas de los ácidos contienen iones hidronio (H_3O^+) mientras que las disoluciones acuosas de las bases contienen iones oxhidrilo (OH^-).

La existencia de estos iones está condicionada por la naturaleza y las características del disolvente. Así, si utilizamos otro disolvente, las propiedades ácido-base del par disuelto vienen determinadas por otro tipo de especies químicas. En el caso del disolvente etanol, por ejemplo, el carácter anfótero viene determinado por las siguientes reacciones

$$\text{(ácido)} \quad C_2H_5OH = C_2H_5O^- + H^+$$
$$\text{(base)} \quad C_2H_5OH + H^+ = C_2H_5OH_2^+$$

y, por consiguiente, una disolución de un ácido en etanol se caracterizará por la presencia de iones $C_2H_5OH_2^+$, mientras que en una disolución de una base existirán los iones $C_2H_5O^-$.

Las reacciones (1.9) y (1.10) hacen referencia a la disolución de especies protolíticas neutras en agua; sin embargo, tenemos que considerar también la existencia de especies iónicas que se comportan como ácidos y bases.

Los protolitos cargados —aniones y cationes— entran siempre en la disolución acompañados de un ion de signo opuesto, lo que confiere un carácter eléctricamente neutro a cualquier disolución iónica. Así, la base A^- es parte componente del compuesto NaA(s), que al disolverse en agua se protoliza de forma completa de acuerdo con la siguiente reacción

$$NaA(s) + H_2O = A^- + Na^+$$

y proporciona a la disolución cantidades iguales de los iones A^- y Na^+.

Una vez en la disolución, el ion Na^+, además de hidratarse, no participa en ninguna reacción protolítica, es decir, ni cede ni capta protones y, desde el punto de vista de las reacciones ácido-base, se comporta como un *ion espectador* que contribuye al mantenimiento de las condiciones de carga. Por otra parte, el ion A^- se protolizará en el disolvente de acuerdo con las siguientes reacciones

$$A^- + H^+ = HA$$
$$H_2O = OH^- + H^+$$

Sumando ahora ambas reacciones, obtendremos la siguiente reacción total

$$A^- + H_2O = HA + OH^- \qquad (1.11)$$

que nos indica que al disolver el compuesto NaA(s) en agua se formará ion OH^-. En el caso de la disolución de una especie catiónica como el ion amonio (NH_4^+), procedente de la disolución en agua del compuesto sólido NH_4Cl, se podrán escribir las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} NH_4Cl(s) + H_2O &= NH_4^+ + Cl^- \\ NH_4^+ &= NH_3 + H^+ \\ H_2O + H^+ &= H_3O^+ \end{aligned}$$

y la reacción total podrá representarse de la siguiente forma

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+ \quad \textbf{(1.12)}$$

Es decir: la disolución del catión proporciona a la disolución iones H_3O^+.

Las reacciones (1.11) y (1.12) son conocidas como *reacciones de hidrólisis* y son formalmente idénticas a las descritas por las ecs. (1.9) y (1.10).

1.4 ■ Fuerza de los protolitos. Constantes de acidez

Si nos fijamos en la ec. (1.1), es fácil concluir que la fuerza de un ácido debe ser medida por su tendencia a ceder protones. Igualmente, la capacidad para captar protones nos indicará la fuerza de una base. Además, considerando otra vez la ec. (1.1), es fácil comprender que la fuerza de un ácido es inversamente proporcional a la fuerza de su *base conjugada* o *correspondiente*.

Para establecer criterios que nos permitan valorar la fuerza relativa de los distintos ácidos y bases, debemos considerar que cuando un ácido cede protones, según indica la reacción

$$a = b + H^+ \quad \textbf{(1.13)}$$

independientemente de que el protón esté libre o asociado, se cumple la siguiente relación

$$K_a = \frac{\{b\} \cdot \{H^+\}}{\{a\}} \quad \textbf{(1.14)}$$

donde, K_a se conoce con el nombre de *constante de acidez* y el símbolo { } hace referencia a la actividad.

En esta última expresión, las actividades de las especies a y b están definidas de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \{a\} &= y_a \cdot [a] \quad \text{y si} \quad [a] \approx 0, \quad y_a = 1 \ \text{ y } \ \{a\} = [a] \\ \{b\} &= y_b \cdot [b] \quad \text{y si} \quad [b] \approx 0, \quad y_b = 1 \ \text{ y } \ \{b\} = [b] \end{aligned} \quad \textbf{(1.15)}$$

siendo y el *coeficiente de actividad* en la escala de concentración que se haya elegido. Esto quiere decir que, si las disoluciones son muy diluidas, podremos escribir lo siguiente

$$\{a\} = [a] \quad \text{y} \quad \{b\} = [b]$$

y por ello los términos de actividad de la ec. (1.14) pueden sustituirse por términos de concentración.

Para definir la escala de actividad del protón se procede de la siguiente forma. Se elige un par ácido-base a_0-b_0 como *par de referencia*, de forma que su constante de acidez, definida por la ec. (1.14) y que representaremos por K_{ao}, sea igual a la unidad. Es decir, consideramos el siguiente par ácido-base

$$a_0 = b_0 + H^+$$

siendo

$$K_{a0} = \frac{\{b_0\} \cdot \{H^+\}}{\{a_0\}} = 1 \qquad (1.16)$$

A partir de esta última expresión tendremos

$$\{H^+\} = \frac{1 \cdot \{a_o\}}{\{b_o\}} \qquad (1.17)$$

Es decir, la actividad del protón depende de la relación de actividades de las formas ácida y básica del par.

Igualmente, para cualquier otro par ácido-base a_i-b_i, podremos escribir,

$$\{H^+\} = K_{a0}\{a_0\}/\{b_0\} = K_{a1}\{a_1\}/\{b_1\} = K_{ai}\{a_i\}/\{b_i\} \qquad (1.18)$$

A partir de esta expresión general se puede establecer una escala de acidez o fuerza de los distintos protolitos.

Apliquemos ahora estas condiciones a la reacción ácido-base descrita en la ec. (1.4)

$$a_1 + b_0 = b_1 + a_0$$

Como se ha visto anteriormente, esta reacción es suma de los siguientes procesos parciales

$$a_1 = b_1 + H^+ \qquad K_{a1} = \frac{\{b_1\} \cdot \{H^+\}}{\{a_1\}} \qquad (1.19)$$

$$b_0 + H^+ = a_0 \qquad K_{a0} = \frac{\{b_0\} \cdot \{H^+\}}{\{a_0\}}$$

Por otra parte, la *constante de equilibrio* de la reacción total propuesta puede expresarse de la siguiente forma

$$K = \frac{\{b_1\} \cdot \{a_0\}}{\{a_1\} \cdot \{b_0\}} \qquad (1.20)$$

Y, teniendo en cuenta la ec. (1.19), llegamos a la siguiente expresión

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a0}} \qquad (1.21)$$

Si ahora elegimos el par del sistema disolvente a_0-b_0 como par de referencia (K_{a0} = 1), podremos asegurar que dicho par existirá en cualquier disolución preparada a partir del disolvente. En estas condiciones, la ec. (1.18) podrá escribirse de la siguiente forma

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a0}} = K_{a1} = \frac{\{b_1\} \cdot \{H^+\}}{\{a_1\}} \qquad (1.22)$$

Es decir, la constante de equilibrio termodinámica del proceso ácido-base total, llamada también *constante de protólisis*, es igual a la constante de acidez del par disuelto.

El valor de la *constante de acidez* de un par ácido-base es siempre constante, si la actividad del ion H^+ ha sido definida en cada disolución de idéntica manera. Al cambiar el disolvente, la constante de acidez variará, incluso en el caso en que se utilice el mismo par de referencia para la nueva disolución. Así mismo, las relaciones entre los valores de las constantes K_a de los distintos pares varía con la naturaleza del disolvente. Esto puede explicarse de forma cualitativa diciendo que, al pasar de un disolvente a otro, las condiciones de existencia de las distintas especies en disolución (constante dieléctrica, polaridad, relaciones de carga, etc.) cambian favoreciendo o dificultando los procesos de transferencia de protones.

1.5 ■ Actividad del ion hidrógeno. Grado de acidez

Si volvemos a la expresión (1.18), veremos que en cualquier equilibrio protolítico la razón {a}/{b} viene determinada por la actividad del ion hidrógeno y viceversa. Por consiguiente, la actividad de este ion es una medida de la acidez de una disolución.

De forma cuantitativa, la acidez de una disolución se expresa por medio de la variable pH. Esta magnitud, introducida por Sörensen mediante la siguiente ecuación

$$pH = -\log \{H^+\} \qquad (1.23)$$

nos indica que al aumentar la actividad del ion hidrógeno en una disolución disminuye el pH, mientras que cuando decrece su actividad aumenta el pH de la disolución.

1.6 ■ Autoprotólisis del agua y constante de acidez

Todo lo dicho hasta ahora tiene validez general y es aplicable a cualquier disolvente protolítico. De ahora en adelante, nos ceñiremos al agua como disolvente.

Hemos dicho anteriormente que la molécula H_2O es un anfolito del sistema ácido-base H_3O^+-H_2O-OH^-, que puede comportarse como ácido y como base. Ahora bien, en una especie anfótera como el agua, se pueden producir reacciones de transferencia de protones entre las moléculas del mismo disolvente, como indican las reacciones (1.5) y (1.6). Por ello, si sumamos estas reacciones, tendremos

$$H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+ \quad (1.24)$$

Esta reacción, que se conoce como *autoprotólisis del agua*, nos indica que el agua contiene cantidades iguales de los iones H_3O^+ y OH^-. La existencia de estos iones indica que el agua químicamente pura, así como cualquier disolvente que experimente una reacción de autoprotólisis, presentará una conductividad eléctrica definida.

Para obtener la constante de acidez de la especie anfótera H_2O, razonaremos de la siguiente forma. Elegimos como par de referencia el representado por la siguiente reacción

$$H_3O^+ = H_2O + H^+$$

siendo,

$$K_{a0} = 1 = \frac{\{H_2O\} \cdot \{H^+\}}{\{H_3O^+\}} \quad (1.25)$$

En estas condiciones, el par H_2O-OH^- y cualquier otro que exista en disolución cumplirá lo siguiente

$$\{H^+\} = \frac{1 \cdot \{H_3O^+\}}{\{H_2O\}} = \frac{K_a(H_2O) \cdot \{H_2O\}}{\{OH^-\}} = \frac{K_a\{a\}}{\{b\}} \quad (1.26)$$

donde $K_a(H_2O)$, la constante de acidez del par H_2O-OH^-, puede expresarse de la siguiente forma

$$K_a(H_2O) = \frac{\{OH^-\}\{H^+\}}{\{H_2O\}} \quad (1.27)$$

Ahora bien, considerando la constante de equilibrio de la reacción (1.24) podremos escribir

$$K_w = \frac{\{H_3O^+\}\{OH^-\}}{\{H_2O\}^2} \quad (1.28)$$

Multiplicando y dividiendo por el término $\{H^+\}$, tendremos

$$K_w = \frac{\{H_3O^+\}}{\{H_2O\}\{H^+\}} \cdot \frac{\{H^+\}\{OH^-\}}{\{H_2O\}} \quad (1.29)$$

Y teniendo en cuenta finalmente las ecs. (1.25) y (1.27), llegaremos a la siguiente expresión

$$K_w = \frac{K_a(H_2O)}{K_{a0}} \quad (1.30)$$

Como $K_{a0} = 1$, tendremos $K_w = K_a(H_2O)$. Es decir, la constante de autoprotólisis del H_2O, K_w, tiene un valor idéntico a la constante de acidez del par H_2O-OH^-.

1.7 ■ CONDICIONES PARA LAS DISOLUCIONES DILUIDAS

Las expresiones de las constantes de acidez en términos de actividades son casi siempre difíciles de manejar, sobre todo en los cursos introductorios de Química. Por ello, se suelen utilizar las expresiones de K_a en la escala de concentración, es decir, sustituyendo en cada expresión las actividades por las correspondientes concentraciones. Esta aproximación surge como una consecuencia de considerar que los equilibrios ácido-base en estudio tienen lugar en condiciones de gran dilución. Es decir, que se hace la hipótesis implícita de que trabajamos en las condiciones teóricas que corresponden a las disoluciones diluidas y, por tanto, podemos hacer las siguientes aproximaciones

$$\{H_2O\} = 1 \tag{1.31}$$

$$\{H^+\} = \{H_3O^+\} = [H_3O^+] = [H^+]$$

En estas condiciones, teniendo en cuenta las ecs (1.23), (1.27), podremos escribir

$$pH = -\log [H^+] \tag{1.32}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \tag{1.33}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = 14 - pH \tag{1.34}$$

Finalmente, en el caso de las disoluciones de protolitos débiles, la expresión (1.22) se transformará en

$$K_a = \frac{[b][H^+]}{[a]} \cdot \frac{y_b y_{H^+}}{y_a} = k_a \cdot f \tag{1.35}$$

Ahora bien, cuando las concentraciones de los protolitos disueltos son muy pequeñas, el factor f, que agrupa los coeficientes de actividad, tiende a la unidad y entonces,

$$K_a = \frac{[b][H^+]}{[a]} = k_a \tag{1.36}$$

es decir, la constante de acidez termodinámica (K_a) es igual a la constante de acidez estequiométrica (k_a) cuando la dilución es infinita. Por otra parte, cuando el factor f es constante pero distinto de la unidad, y esto ocurre cuando la fuerza medio iónico en que se desarrolla la reacción es mayor que cero y se mantiene prácticamente constante, tendremos

$$k_a = K_a \cdot f^{-1} \tag{1.37}$$

Es decir, cuando el valor de la constante estequiométrica sea conocido, podremos determinar la constante de acidez termodinámica. Es de señalar, sin embargo, que a la hora de realizar cálculos aproximados utilizaremos indistintamente ambos tipos de constantes, pensando en esta primera etapa de cálculo que sus valores no dependen de la fuerza iónica del medio donde se verifica la reacción. En un cálculo más riguroso, se debe hacer la interconversión de las constantes, determinado el valor del factor f y utilizando la ec. (1.37).

En general, se considera como ácido fuerte aquel protolito que en un determinado disolvente y en concentraciones moderadas se encuentra totalmente disociado. Igualmente, una base fuerte se define como aquel protolito que en idénticas condiciones experimenta una protólisis total. Por otra parte, si la protólisis en el disolvente no es completa, se habla de ácidos y bases débiles.

Es conocido que el disolvente influye decisivamente en los procesos de protolisis, ya que por sus características físico-químicas puede condicionar las reacciones de transferencia del protón. Esta influencia del disolvente se ejerce siempre de una manera decisiva ya que al ser una especie mayoritaria (existen 55,5 moles de H_2O por kg de disolvente) facilita o dificulta todos los procesos de intercambio que puedan tener lugar en la disolución. Es evidente que nos estamos refiriendo a disoluciones diluidas ya que, en el caso de las disoluciones concentradas, las interacciones entre el disolvente y el soluto son más intensas y de naturaleza diferente. Estas interacciones pueden contribuir a cambiar la actividad del agua durante el proceso de reacción, es decir, a que la actividad del agua no se mantenga constante e igual a la unidad y, por ello, el tratamiento de este tipo de disoluciones es totalmente diferente.

En disoluciones acuosas diluidas, el disolvente agua participa en las reacciones ácido-base mediante los siguientes pares

$$H_3O^+\text{-}H_2O \quad (\text{par de referencia } K_{a0} = 1)$$
$$H_2O\text{-}OH^- \quad (K_a(H_2O) = K_w = 10^{-14})$$

Entonces, los ácidos que en disolución acuosa son más fuertes que el ácido H_3O^+ ($K_a > 1 = K_a(H_3O^+)$) se disociarán de forma completa y por ello se denomina ácidos fuertes. En estas condiciones, los protones cedidos por el ácido fuerte son captados inmediatamente por el disolvente y se forma la especie H_3O^+, según indica la reacción

$$\text{ácido fuerte} + H_2O = \text{base débil} + H_3O^+ \qquad (1.38)$$

Esta reacción nos indica que los ácidos fuertes se transforman totalmente en su *base conjugada* y la disolución se comporta, desde el punto de vista de las propiedades acido-base, como si sólo existiese la especie H_3O^+. La base obtenida, al ser tan débil, no puede captar protones y, por consiguiente, no participará en ninguna reacción. Esto quiere decir que desde la perspectiva de las disoluciones diluidas no existe un ácido fuerte más fuerte que otro. Entonces, al disolver una misma cantidad de diversos ácidos fuertes (HCl, HNO_3, $HClO_4$) en agua se obtendrán disoluciones que contienen la misma cantidad de H_3O^+, además de los aniones correspondientes. Esto nos indica que todos los ácidos se comportan como si tuviesen la misma fuerza y se dice entonces que el disolvente ejerce un *efecto nivelador* sobre la fuerza de los distintos ácidos. Por ello, no es costumbre incluir en las listas de constantes de acidez los valores correspondientes a los ácidos fuertes. Sin embargo, estas constantes, que han sido determinadas experimentalmente y han sido compiladas en textos especializados, encuentran su utilidad en el campo de las disoluciones concentradas.

El efecto nivelador del agua sobre las bases fuertes implica que todas las bases de fuerza mayor que el ion OH^- (base del par H_2O-OH^-, $K_w = 10^{-14}$) se disociarán totalmente de acuerdo con la siguiente reacción

$$\text{base fuerte} + H_2O = \text{ácido débil} + OH^- \quad (1.39)$$

La base fuerte más importante es el ion OH^- procedente de la disociación total en agua de compuestos sólidos como NaOH, KOH, LiOH, etc. No se conocen moléculas neutras que se comporten como bases en disolución acuosa; sin embargo, en determinadas condiciones experimentales pueden existir disoluciones que contengan especies aniónicas como O^{2-} ó NH_2^- que son bases mucho más fuertes que el ion OH^-. Finalmente y como conclusión, es importante entender que dentro del intervalo que delimitan los valores de las constantes de acidez de los pares H_3O^+-H_2O y H_2O-OH^- existe una serie interminable de ácidos y bases para los que $0 < pK_a < 14$, que denominamos ácidos y bases débiles.

1.9 ■ Constantes de acidez y fuerza iónica

Los valores de las *constantes de acidez* se determinan, generalmente, a partir de datos recogidos en diversas condiciones experimentales y utilizando diferentes métodos de cálculo. Por ello, los libros de texto y las *tablas de constantes de equilibrio* recogen tanto valores de *constantes de acidez termodinámicas* como *estequiométricas*.

Las *constantes termodinámicas* se determinan, generalmente, por extrapolación a *fuerza iónica* cero (por ejemplo $K_a = 10^{-5}$, $I = 0$). En este contexto, el valor de la constante K, cuando la *fuerza iónica* I es cero, se considera la *constante de acidez termodinámica* y se representa en muchos libros de texto por $\log K \to 0$.

Por otra parte, las *constantes estequiométricas* se suelen determinar a un valor constante de la fuerza iónica, que depende tanto de las condiciones óptimas para la experimentación como de la necesidad de generar una información específica. Se sabe que la mayoría de los datos de interés analítico han sido obtenidos a partir de experimentos a fuerza iónica de aproximadamente $0{,}1\ mol \cdot dm^{-3}$.

La interconversión de estas constantes es, en la mayoría de los casos, un proceso sencillo ya que se pueden relacionar los coeficientes de actividad de las distintas especies con la fuerza iónica del medio donde se produce la reacción. Así, si partimos de la expresión (1.35), tendremos

$$K_a = k_a \cdot \frac{y_b \cdot y_{H^+}}{y_a} \quad (1.40)$$

Ahora bien, los coeficientes de actividad están relacionados con la fuerza del medio según nos indica la siguiente expresión

$$-\log\ y_i = 0{,}5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} \quad (1.41)$$

donde I representa la *fuerza iónica* del medio, definida mediante la siguiente expresión

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 [i] \quad (1.42)$$

z_i es la carga de una determinada especie, [i], su concentración en la escala molar y el término sumatorio se extiende a todas las especies iónicas en disolución. Así, teniendo en cuenta las ecs. (1.41) y (1.42), la ec. (1.40) se transformará en

$$-\log K_a = \log k_a + (z_a - 1) \cdot \frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} \qquad (1.43)$$

Esta expresión nos permite determinar el valor de la *constante de acidez termodinámica* K_a, conocido el valor de la correspondiente *constante estequiométrica*. Es de señalar, sin embargo, que la expresión obtenida tiene unos límites de validez que se extienden hasta valores de I, del orden de 0,2 mol · dm^{-3}.

EJEMPLO ■ 1.1

Determinar los valores de las *constantes de acidez* de los pares $HA\text{-}A^-$ y $NH_4^+\text{-}NH_3$ a *fuerza iónica* I = 0,1 mol · dm^{-3}.

Constantes termodinámicas

$$HA\text{-}A^- \qquad pK_a = 4{,}75$$

$$NH_4^+\text{-}NH_3 \qquad pK_a = 9{,}3$$

Fuerza iónica:

$$I = 0{,}1, \quad \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = 0{,}24, \quad z_{HA} = 0, \quad z_{NH_4^+} = 1$$

Entonces, aplicando la ec. (1.43), tendremos

$$pk_a\,(I = 0{,}1) = pK_a + (z_a - 1)\,\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Y sustituyendo, tendremos,

$$pk_a(HA) = 4{,}75 - 0{,}24 = 4{,}51$$

y

$$pk_a(NH_4^+) = 9{,}25 - 0{,}0 = 9{,}25$$

Estos resultados nos indican que la fuerza iónica hace variar el valor de la constante de acidez del par $HA\text{-}A^-$ mientras que en el caso del $NH_4^+\text{-}NH_3$, el valor de K_a se muestra independiente en el intervalo de I considerado.

Los efectos del medio pueden ser muy diferentes si aumentamos la fuerza iónica. De todas formas, no entraremos a considerar estos efectos y a partir de ahora utilizaremos las constantes que nos facilite la bibliografía, pensando que en primera aproximación son las que más se adecuan a nuestras condiciones experimentales y, además, en que dichas constantes no varían con la fuerza iónica del medio.

En una reacción del tipo,

$$a = b + H^{+}$$

el grado de disociación de la forma ácida, que representamos por α, nos indica el número de moles de base b formados por mol de protolito ácido disuelto. Es decir,

$$\alpha = \frac{n_b}{n_{totales}} \quad (1.44)$$

Desarrollando esta expresión tendremos

$$\alpha = \frac{n_b}{n_a + n_b} \quad (1.45)$$

Esta expresión representa la fracción molar de la base formada en la reacción. Ahora bien, como el volumen de la disolución en estudio es constante, podrá escribirse de la siguiente forma

$$\alpha = x_b = \frac{[b]}{[a] + [b]} \quad (1.46)$$

Igualmente, la fracción molar de la forma ácida, que permanece sin disociar, vendrá representada por la siguiente ecuación

$$x_a = \frac{[a]}{[a] + [b]} \quad (1.47)$$

Ahora bien, como

$$[a] + [b] = [a]_{tot} = C$$

y

$$x_a + x_b = 1$$

tendremos

$$\alpha = x_b = \frac{[b]}{C}$$

y

$$x_a = (1 - \alpha) = \frac{[a]}{C} \quad (1.48)$$

Estas expresiones nos indican que el grado de disociación de la forma ácida de un protolito disuelto, que correctamente debería llamarse grado de ionización de la especie a, depende de su concentración total.

Por otra parte, si quisiéramos relacionar el grado de disociación con las características de los protolitos, consideremos una disolución C $mol \cdot dm^{-3}$ de un ácido débil. Entonces, tendremos

$$[b] = [H^{+}]$$

$$K_a = \frac{[b] \cdot [H^{+}]}{[a]}$$

Y teniendo en cuenta la ec. (1.48)

$$K_a = C \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \qquad (1.49)$$

Esta expresión nos indica primeramente que, siendo K_a constante, el grado de disociación se hace mayor al aumentar la dilución, es decir cuando C se hace menor. Por otra parte, para disoluciones de la misma concentración total, el grado de disociación será mayor cuanto mayor sea la fuerza del protolito. Es decir, α aumentará con el valor de K_a.

1.11 ■ Desplazamiento de una reacción ácido-base en función del pH

Como hemos indicado anteriormente, el desplazamiento de una reacción del tipo

$$a = b + H^+$$

en función de la variable pH, determina el grado de disociación de la forma ácida de un protolito y al mismo tiempo, el grado de formación de la base b. Es decir, el grado de disociación de un ácido depende fundamentalmente de la acidez del medio.

Así, si consideramos la expresión de la constante de acidez de la reacción anterior en forma logarítmica, podremos escribir

$$pH = pK_a + \log \frac{[b]}{[a]} \qquad (1.50)$$

Ahora bien, como pK_a es constante, veremos que la razón de las concentraciones de las formas ácida y básica determina el pH de la disolución.

Para ver de una forma general esta dependencia, consideraremos la ec. (1.48), que nos indica

$$\frac{[b]}{[a]} = \frac{x_b}{x_a} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad (1.51)$$

Llevando esta igualdad a la ec. (1.50), tendremos

$$pH = pK_a + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad (1.52)$$

y

$$pH = pK_a + \log \frac{x_b}{1-x_b}$$

Esta expresión relaciona el grado de disociación de la forma ácida o el grado de formación de la forma básica de un protolito con el pH de la disolución.

Si ahora con la ayuda de la ec. (1.52) representamos las funciones $\alpha = f(pH)$ para los siguientes pares ácido-base: H_3O^+-H_2O, HF-F^-, NH_4^+-NH_3, H_2O-OH^-, cuyos valores de pK_a son respectivamente, 0, 3,17, 9,3, y 14, obtendremos la gráfica de la Fig. 1.1. Se ve fácilmente en esta figura que las distintas curvas tienen forma de S y que son simétricas con respecto al punto $\alpha = 0{,}5$, que repre-

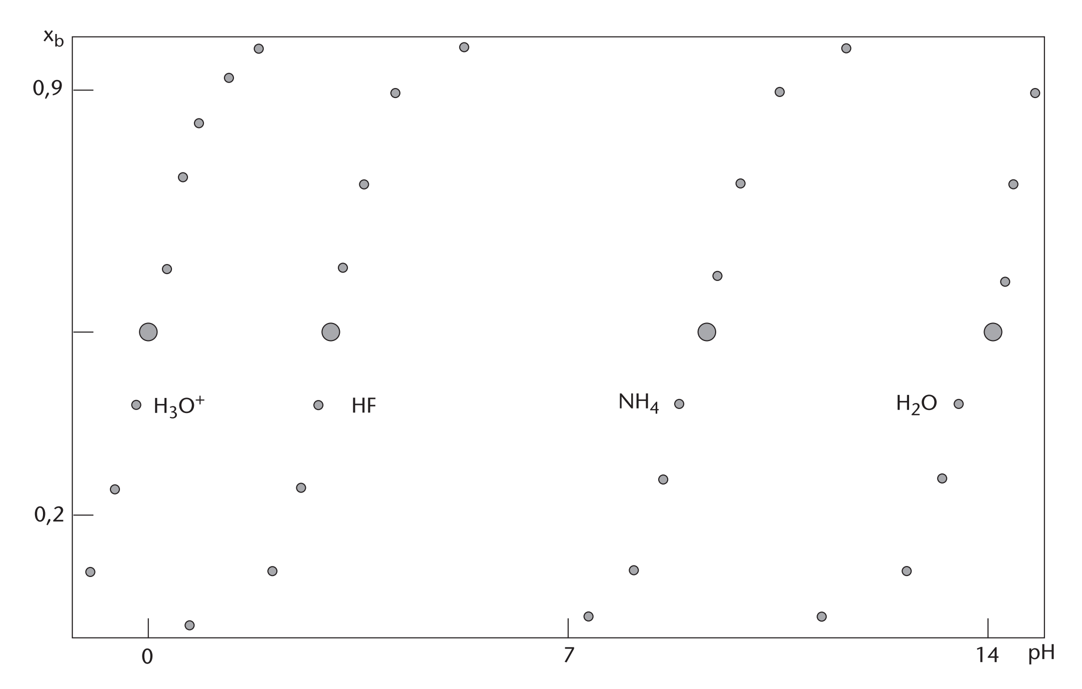


FIGURA 1.1 Grado de disociación de una serie de ácidos en función del pH.

senta el 50% de disociación de la forma ácida del par. En este punto, el grado de formación de la base también es del 50% y de acuerdo con (1.48), se cumplirá

$$[a] = [b] \qquad y \qquad pH = pK_a$$

Ahora bien, como el pK_a de cada ácido es diferente, las series de curvas tendrán todas la misma forma y se irán desplazando progresivamente hacia la derecha.

En la Fig. 1.1 se puede determinar, por lectura directa, la posición de equilibrio para cada valor del pH. Así, cuando pH = 3, se observa que el ácido HF está disociado un 40%, mientras que el ion NH_4^+ aún no ha iniciado su disociación. Si variamos la acidez hasta pH = 7, veremos que el ácido HF está totalmente disociado, su grado de disociación, $\alpha = 1$, es igual al grado de formación de la base F^-. Por otra parte, el ion NH_4^+ permanece en la disolución en forma catiónica sin experimentar reacción alguna.

Finalmente, si aumentamos el valor del pH hasta 10, veremos que el ion NH_4^+ se ha disociado un 80% y que a pH = 12, la disociación del catión es completa.

El diagrama de la Fig 1.1 nos muestra también la posición de los pares H_3O^+-H_2O y H_2O-OH^-, que delimitan la existencia de los protolitos fuertes y débiles. Así, a la izquierda del par H_3O^+-H_2O, pH < 0 y predominan los ácidos fuertes, mientras que en las zonas de pH a la derecha del par H_2O-OH^- predominan las bases fuertes. Finalmente, en el espacio intermedido (0 < pH < 14) existirán todos los protolitos que consideramos como ácidos y bases débiles.

CAPÍTULO

2

Cálculo de equilibrios ácido-base

2.1 ■ Planteamiento general

Como hemos indicado anteriormente, al disolver un protolito en agua tienen lugar distintas reacciones ácido-base en las que participan tanto el par disuelto como el propio disolvente. Evidentemente, en estas reacciones se forman nuevas especies y, cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones de los protolitos que inicialmente se han disuelto experimentarán una variación. Esta variación dependerá de los valores de las constantes de acidez de las distintas reacciones y de las concentraciones totales de los protolitos de partida. Desde esta perspectiva, el objeto del cálculo de equilibrios es determinar las concentraciones de todas las especies presentes en una disolución cuando se ha alcanzado el equilibrio.

Para llevar a cabo esta tarea es necesario disponer previamente de cierta información sobre los pares ácido-base en estudio. Esta información consiste fundamentalmente en los siguientes puntos:

a. Las concentraciones totales de cada uno de los protolitos a partir de los cuales se prepara la disolución problema.
b. Las expresiones de las constantes de acidez de cada uno de los pares que pueden existir en disolución.
c. La expresión del producto iónico del agua, K_w.

Con esta información se pueden obtener las expresiones del *balance de masas* y del *balance de cargas* (*principio de electroneutralidad*) y constituir un sistema de ecuaciones en el que las incógnitas son las concentraciones de las distintas especies disueltas. La resolución de este sistema nos permitirá conocer las concentraciones de todas las especies y calcular, posteriormente, el valor del pH de la disolución en equilibrio.

Con este enfoque llegamos a describir cuantitativamente el estado de equilibrio de la disolución en estudio, es decir, llegamos a proponer las especies existentes en el equilibrio y a dar valores numéricos de sus concentraciones respectivas.

Este procedimiento general puede abordarse en muchos casos con nociones muy elementales de cálculo; no obstante, cuando los sistemas son complicados se recurre frecuentemente a programas de cálculo que pueden ser utilizados en la mayoría de los microordenadores. En la práctica docente, es costumbre abordar los problemas de cálculo de equilibrios desde las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad, que después de un proceso de simplificación conducen a expresiones matemáticas sencillas, de fácil resolución. Por ello, nos ajustaremos a esta metodología utilizando los diagramas logarítmicos de concentración en los distintos procesos de simplificación y cálculo.

2.2 ■ Ecuaciones del balance de masas

Las ecuaciones del balance de masas surgen al contemplar el hecho de que el número de átomos de un elemento que participa en una reacción química permanece constante, al verificarse dicha reacción. Esto quiere decir que si preparamos una disolución a partir de n moles del compuesto MA_r, existirán antes de la reacción n moles del elemento M y $n \cdot r$ moles del elemento A. Al producirse la reacción, una parte de estos átomos puede permanecer en el compues-

to MA_r y otra parte puede reordenarse para dar otros compuestos o elementos, que son los productos de la reacción.

Si consideramos la siguiente reacción

$$MA_r = M^{r+} + r\ A^- \qquad (2.1)$$

en la que el compuesto disuelto se disocia totalmente, sabemos que cuando se alcance el equilibrio la especie MA_r habrá desaparecido prácticamente, mientras que aparecerán en disolución los iones M^{r+} y A^-. En estas condiciones, podremos escribir lo siguiente

moles de átomos M añadidos = moles de átomos M en el compuesto MA_r
= moles de átomos de M al finalizar la reacción.

Si ahora llamamos n, al número de moles, tendremos

$$n_M \text{ añadidos} = n_M \text{ en el compuesto } MA_r = n_M \text{ final}$$

y

$$n_{MA_r} = n_M \qquad (2.2)$$

Ahora bien, como el volumen de la fase donde se realiza la reacción se puede considerar constante, la ec. (2.2) se transformará en

$$[MA_r]_{tot} = [M] \qquad (2.3)$$

Esta expresión corresponde al balance de masas del átomo M.

Si consideramos el átomo A, antes y después de la reacción, podríamos escribir las siguientes expresiones

moles de átomos de A añadidos = moles de átomos de A en el compuesto MA_r
= moles de átomos de A al finalizar la reacción.

Es decir,

$$r \cdot n_{MA_r} = n_A \qquad (2.4)$$

y como el volumen es constante, tendremos:

$$r \cdot [MA_r]_{tot} = [A]$$

Esta expresión corresponde al balance de masas del átomo A.

Supongamos ahora que el compuesto MA_r se disocia parcialmente y permanece en equilibrio con sus iones componentes, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$MA_r = M^{r+} + r\ A^- \qquad (2.5)$$

Entonces, para establecer las ecuaciones del balance de masas consideraremos que, cuando se alcance el equilibrio, los átomos M se encuentra tanto en su forma libre M^{r+} como formando la molécula no disociada MA_r. Entonces, podremos escribir

moles de átomos M añadidos = moles de moléculas de MA_r
moles de átomos M en equilibrio = moles de moléculas MA_r + moles de átomos M^{r+} en forma libre

y como el número de átomos de M tiene que ser idéntico antes y después de la reacción tendremos

$$n_{tot,M} = n_{tot,MA_r} = n_M + n_{MA_r}$$

Finalmente, como el volumen de la disolución en la que se produce la reacción es constante, tendremos

$$[M]_{tot} = [MA_r]_{tot} = [M] + [MA_r] \tag{2.6}$$

Si consideramos ahora los átomos de A, podemos llegar a las siguientes relaciones:

moles de átomos A añadidos = r · moles de moléculas MA_r
moles de átomos A en equilibrio = r · moles de moléculas MA_r + moles de átomos A en forma libre

Y como la masa se conserva, llegamos fácilmente a la siguiente expresión:

$$[A]_{tot} = C_A = r\,[MA_r]_{tot} = [A] + r\,[MA_r] \tag{2.7}$$

que nos indica el balance de masas del átomo A en el sistema en estudio.

Evidentemente, para poder formular las ecuaciones del balance de masas de cualquier sistema es necesario conocer previamente todas las reacciones que se producen, que son las que nos indican las especies existentes en la disolución y además, las concentraciones totales de todos los protolitos de partida.

EJEMPLO ■ 2.1

Preparamos una disolución de perclorato de hierro (III), $C = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}. Escribir las ecuaciones del balance de masa teniendo en cuenta las siguientes situaciones.

a. El perclorato de Fe(III) se disocia totalmente en agua. En este caso, podemos escribir la siguiente reacción

$$Fe(ClO_4)_3 = Fe^{3+} + 3ClO_4^-$$

que nos indica la existencia de las especies Fe^{3+} y ClO_4^- en la disolución en equilibrio. Contemos ahora los átomos de Fe antes y después de la reacción.

Átomos de Fe

moles de átomos Fe añadidos por dm^3 de disolución = C = 10^{-1}
moles de átomos de Fe^{3+} por dm^3 en equilibrio = $[Fe^{3+}]$

y como el número de átomos de Fe es constante, la ecuación del balance de masas de este elemento podrá expresarse de la siguiente forma

$$[Fe]_{tot} = C_{Fe} = [Fe^{3+}] = 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Si hacemos el balance de masas del ion ClO_4^- contando átomos de Cl, tendremos,

Átomos de Cl

moles de átomos Cl añadidos por dm^3 de disolución = 3 C = 3×10^{-1}
moles de átomos Cl por dm^3 en equilibrio = $[ClO_4^-]$

y, por tanto, la ecuación del balance de masas, tendrá la siguiente forma

$$[ClO_4^-] = 3\ C = 3 \times 10^{-1}$$

b. El perclorato de Fe(III) se disocia totalmente en agua y, posteriormente, el ion Fe^{3+} se hidroliza de acuerdo con las siguientes reacciones

$$Fe(ClO_4)_3 = Fe^{3+} + 3\,ClO_4^-$$
$$Fe^{3+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+$$
$$Fe^{3+} + 2\,H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2\,H^+$$

Estas reacciones nos indican que cuando se alcance el equilibrio existirán en la disolución las siguientes especies

Especies en disolución Fe^{3+}, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, ClO_4^-

Para establecer la ecuación del balance de masas del átomo de Fe, podemos partir de las siguientes consideraciones

Átomos de Fe

moles de átomos Fe añadidos por dm^3 de disolución = $[Fe(ClO_4)_3]_{tot}$
= C = 10^{-1}
moles de átomos de Fe por dm^3 en equilibrio = $[Fe^{3+}] + FeOH^{2+} + [Fe(OH)_2^+]$

Y como el número de átomos de Fe es constante, estableceremos la siguiente relación

$$C_{Fe} = [Fe(ClO_4)_3]_{tot} = [Fe^{3+}] + FeOH^{2+} + [Fe(OH)_2^+]$$

Átomos de Cl

Si contamos átomos de Cl, podemos establecer las siguientes relaciones

moles de átomos Cl añadidos por dm^3 = 3 $[Fe(ClO_4)_3]_{tot}$ = 3×10^{-1}
moles de átomos Cl por dm^3 en equilibrio = $[ClO_4^-]$

y $$[ClO_4^-] = 3\ [Fe(ClO_4)_3] = 3 \times 10^{-1}$$

Esta ecuación representa el balance de masas del ion ClO_4^-.

EJEMPLO ■ 2.2

Se mezclan 0,5 dm^3 de $AgNO_3$, C = $2 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$, y 0,5 dm^3 de $Na_2S_2O_3$, C = 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$. Cuando se alcanza el equilibrio existen en disolución las siguientes especies: Ag^+, AgOH ac, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, $S_2O_3^{2-}$, $HS_2O_3^-$, Na^+. Establecer las ecuaciones del balance de masas de los átomos de Ag y S.

Átomos de Ag

$$\text{moles de átomos Ag / dm}^3 \text{ añadidos} = \frac{0{,}5 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{0{,}5 + 0{,}5} = 10^{-1}$$

$$\text{moles de átomos Ag / dm}^3 \text{ en equilibrio} = [Ag^+] + [AgOH\ ac] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

$$\text{y} \qquad 10^{-1} = [Ag^+] + [AgOH\ ac] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

Átomos de S

$$\text{moles de átomos S / dm}^3 \text{ añadidos} = 2\,[Na_2S_2O_3]_{tot} = \frac{2 \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-2}}{1} = 10^{-2}$$

$$\text{moles de átomos S / dm}^3 \text{ en equilibrio} = 2\,[S_2O_3^{2-}] + 2\,[HS_2O_3^-] + 4\,[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

y la ecuación de balance de masas tomará la forma,

$$2\,[S_2O_3^{2-}] + 2\,[HS_2O_3^-] + 4\,[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = 10^{-2}$$

Finalmente, consideraremos las ecuaciones del balance de masas del ion Na^+, que al ser una especie no protolítica no participa en las distintas reacciones de transferencia.

Átomos de Na

$$\text{moles de átomos Na / dm}^3 \text{ añadidos} = 2\,[Na_2S_2O_3]_{tot} = \frac{2 \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-2}}{1{,}0} = 10^{-2}$$

$$\text{moles de átomos Na / dm}^3 \text{ en equilibrio} = [Na^+]$$

En estas condiciones, la ecuación del balance de masas tomará la siguiente forma

$$[Na^+] = 2\,[Na_2S_2O_3]_{tot} = 10^{-2}$$

Y teniendo en cuenta el término $[Na_2S_2O_3]_{tot}$ en la ecuación del balance de masas del átomo de S, también podremos escribir

$$[Na^+] = 2\,(\,[S_2O_3^{2-}] + 2\,[HS_2O_3^{2-}] + 2\,[Ag(S_2O_3)_2^{3-}])$$

2.3 ■ Balance de cargas. Principio de electroneutralidad

Este principio se presenta como una condición que debe cumplir cualquier disolución iónica: la de ser eléctricamente neutra. En su forma más elemental, el *principio de electroneutralidad* podría presentarse diciendo que en un volumen dado de una disolución iónica la carga total de los iones positivos tiene que ser igual a la carga total de los iones negativos. Así, conocidas las especies existentes en una disolución, se puede obtener para cada especie positiva P el producto de su carga por su concentración, $z_P[P]$. Sumando los productos parciales correspondientes a los distintos iones positivos, llegamos a la expresión $\Sigma\, z_P[P]$, que representa la carga total positiva. Igualmente, se puede obtener la expresión de la carga total negativa, $\Sigma\, z_N[N]$, suma de los productos carga-concentración correspondientes a todos los iones negativos. En estas condiciones, según el principio de electroneutralidad se verificará que

$$\sum z_p[P] = \sum z_N[N] \qquad (2.8)$$

Es decir, la suma de los productos carga-concentración de los iones negativos es igual a la suma de los productos carga-concentración de los iones negativos.

EJEMPLO ■ 2.3

Disolvemos $Hg(NO_3)_2(s)$ en agua, donde tienen lugar las siguientes reacciones

$$Hg(NO_3)_2 = Hg^{2+} + 2\,NO_3^-$$
$$Hg^{2+} + H_2O = HgOH^+ + H^+$$
$$Hg^{2+} + 2H_2O = Hg(OH)_2\ ac + 2\,H^+$$
$$H_2O = H^+ + OH^-$$

Escribir la expresión del principio de electroneutralidad.

Teniendo en cuenta las reacciones escritas, podemos considerar que en la disolución en equilibrio existen las siguientes especies:

Especies en disolución Hg^{2+}, $HgOH^+$, $Hg(OH)_2$ ac, NO_3^-, H^+, OH^-

Ahora bien, considerando la carga de las distintas especies, de acuerdo con (2.8), podremos escribir las siguientes expresiones

carga total positiva $= \Sigma z_P[P] = 2\,[Hg^{2+}] + [HgOH^+] + [H^+]$
carga total negativa $= \Sigma z_N[N] = [OH^-] + [NO_3^-]$

Entonces, según la ec. (2.8) tendremos

$$2[Hg^{2+}] + [HgOH^+] + [H^+] = [OH^-] + [NO_3^-]$$

Esta expresión nos proporciona las condiciones de concentración que impone el balance de carga eléctrica de la disolución en estudio.

EJEMPLO ■ 2.4

En una disolución acuosa, preparada mezclando disoluciones de $AgNO_3$ y NaI, se forma el compuesto sólido AgI(s). En la disolución en equilibrio con el compuesto sólido existen, además, las siguientes especies

Ag^+, I^-, Ag_2I^+, AgI_2^-, Ag_3I^{2+}, AgI_4^{3-}, AgI ac, AgOH ac, H^+, OH^-, Na^+, NO_3^-

Obtener la expresión del balance de cargas.

Como en la expresión del principio de electroneutralidad, sólo pueden figurar términos de concentración que representan especies cargadas, entre todas las existentes en la disolución en equilibrio, debemos considerar las siguientes

Especies cargadas Ag^+, Ag_2I^+, Ag_3I^{2+}, H^+, Na^+, I^-, AgI_2^-, AgI_4^{3-}, OH^-, NO_3^-

A partir de este punto, podremos escribir lo siguiente

$$\sum z_P[P] = [Ag^+] + [Ag_2I^+] + 2[Ag_3I^{2+}] + [H^+] + [Na^+]$$
$$\sum z_N[N] = [I^-] + [AgI_2^-] + 3[AgI_4^{3-}] + [OH^-] + [NO_3^-]$$

Y, teniendo en cuenta la ec. (2.8), llegamos a la siguiente expresión

$$[Ag^+]+[Ag_2I^+]+2[Ag_3I^{2+}]+[H^+]+[Na^+]=[I^-]+[AgI_2^-]+3[AgI_4^{3-}]+[OH^-]+[NO_3^-]$$

que nos indica la relación de concentraciones impuesta por las cargas de las distintas especies disueltas.

2.4 ■ Cálculo de equilibrios en disoluciones que contienen ácidos y bases

Este apartado estará dedicado íntegramente al cálculo de las concentraciones de las especies que existen en disoluciones que contienen ácidos o bases. Evidentemente, se tratarán problemas de ácidos fuertes y débiles, monopróticos y polipróticos. Por razones didácticas, hemos dividido este apartado de la siguiente forma

1. ácidos y bases fuertes
2. ácidos y bases débiles monopróticos
3. ácidos y bases débiles polipróticos

El cálculo de las concentraciones en equilibrio, en cualquiera de los problemas presentados, se llevará a cabo empleando un procedimiento sistemático, que desarrollamos fundamentalmente a lo largo de las siguiente etapas

a. Escribir todas las reacciones que pueden tener lugar en disolución y las expresiones de las *constantes de acidez*

b. A partir de éstas reacciones, describir el conjunto de especies existentes en la disolución problema, cuando se alcanza el equilibrio

c. Relacionar las concentraciones de todas las especies mediante las ecuaciones del *balance de masas* y del *principio de electroneutralidad*

d. Resolver el sistema de ecuaciones obtenido a partir de las expresiones anteriores para calcular las concentraciones de todas las especies en equilibrio y el pH de la disolución.

2.4.1 Ácidos y bases fuertes

Cuando disolvemos un protolito fuerte en agua, por ejemplo un ácido monoprótico fuerte de fórmula HX, tienen lugar las siguientes reacciones:

$$\begin{aligned} HX &= X^- + H^+ \\ H_2O &= OH^- + H^+ \qquad K_w \end{aligned} \tag{2.9}$$

que nos indican que primeramente se producirá la disociación completa del ácido que da lugar a la formación de una cantidad determinada de iones X^- y H^+. Posteriormente, el ion H^+ formado, producirá el desplazamiento del equilibrio de disociación del agua.

Si disolvemos en agua una base fuerte BOH, tendrán lugar las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} BOH &= B^+ + OH^- \\ H_2O &= OH^- + H^+ \qquad K_w \end{aligned} \tag{2.10}$$

que nos indican, primeramente, la disociación completa de la base fuerte con formación instantánea de los iones OH^- y B^+. Como esta última especie no es protolítica, no participa en las reacciones ácido-base mientras que el ion OH^- desplazará el equilibrio de disociación del agua. En ambos casos, al disolver en agua un ácido o una base fuerte, el desplazamiento producido en la reacción (2.9) depende de la concentración total del protolito disuelto

Estas consideraciones nos indican que para realizar cálculos con ácidos y bases fuertes es necesario tener en cuenta las siguientes expresiones

a. Expresión del balance de masas
b. Expresión del principio de electroneutralidad.
c. Expresión del producto iónico del agua, K_w

A partir de estas expresiones podemos obtener un sistema de ecuaciones sencillo que resolveremos gráficamente utilizando el diagrama logarítmico del sistema H_2O. Evidentemente, la resolución de este sistema de ecuaciones nos permitirá conocer las concentraciones de las distintas especies.

2.4.2 Diagrama logarítmico del sistema H_2O

Los diagramas logarítmicos de concentración son gráficas, donde se representan los logaritmos de las concentraciones de todas las especies protolíticas que existen en una disolución ácido-base en función del pH. Para construir un diagrama de este tipo, representamos siempre en el eje de ordenadas la función log [i], donde i, representa cada una de las especies protolíticas, frente al pH, que actúa como variable principal, que se representa en el eje de abscisas.

El diagrama logarítmico constará de tantas líneas como especies protolí-ticas hayan en el medio, y las ecuaciones de dichas líneas se determinarán mediante las expresiones de las constantes de acidez de los distintos pares disueltos y de las concentraciones totales de los protolitos de partida cuando tratamos con protolitos débiles.

En el caso del sistema H_2O partiremos de la siguiente reacción

$$H_2O = OH^- + H^+$$

siendo,

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

que nos indica la existencia de las especies protolíticas H^+ y OH^-. Esto quiere decir que el diagrama logarítmico tendrá dos líneas que corresponden a las especies H^+ y OH^-, cuyas ecuaciones se obtendrán de la siguiente forma:

Línea $[H^+]$. Para obtener la ecuación de esta línea de forma directa partimos de la siguiente definición

$$\log\,[H^+] = -\,pH \qquad (2.11)$$

que nos indica que dando valores arbitrarios a la variable pH entre 0 y 14, se pueden obtener los correspondiente valores de log $[H^+]$. La línea correspondiente es una recta que tiene pendiente –1 y se muestra en la Fig. 2.1.

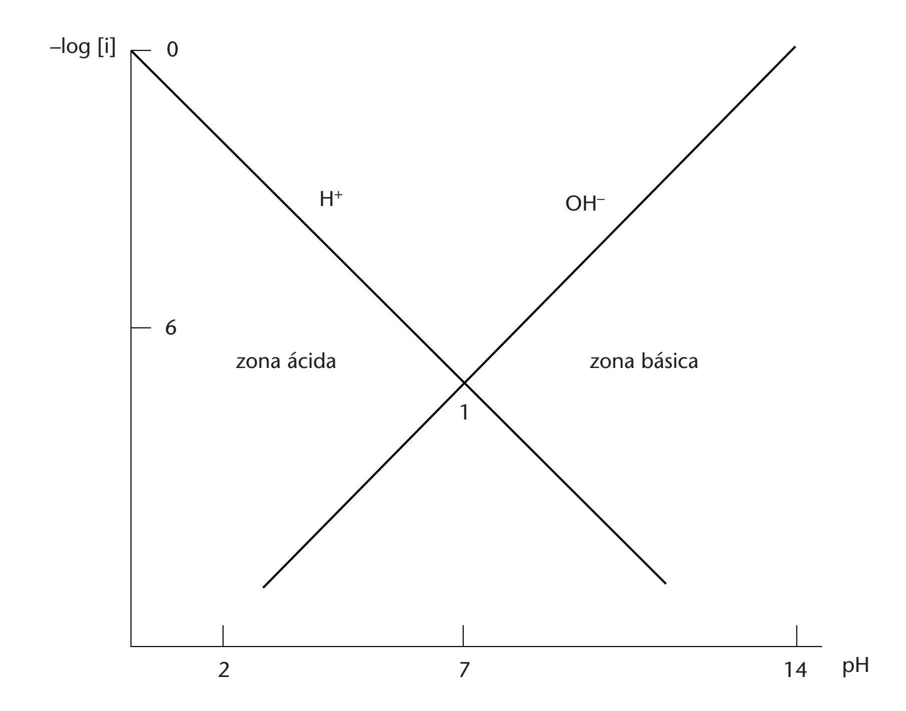


FIGURA 2.1 Diagrama logarítmico del sistema agua.

Línea $[OH^-]$. Para obtener la ecuación de esta línea partimos de la expresión de K_w, que nos indica

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

y

$$\log [OH^-] = \log K_w + pH = -14 + pH \tag{2.12}$$

Esta ecuación representa una línea recta de pendiente +1 (Fig. 2.1). Una vez construido el diagrama, pasemos a resolver algunos problemas típicos.

EJEMPLO ■ 2.5

Calcular las concentraciones de H^+ y OH^- en una disolución de HCl, cuya concentración total es $C = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}.

Al disolver HCl en agua, tienen lugar las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} HCl &= Cl^- + H^+ \\ H_2O &= OH^- + H^+ \qquad K_w \end{aligned} \tag{2.13}$$

Por ello, podremos decir que existirán las siguientes especies

Especies en disolución $\qquad H^+, OH^-, Cl^-$

Ahora bien, cuando se alcanza el equilibrio las concentraciones de estas especies están relacionadas de la siguiente forma

Balance de masas	$C_{HCl} = C_{Cl^-} = [Cl^-]$	(2.14)
Principio de electroneutralidad	$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$	(2.15)
Constante de acidez	$K_w = [H^+][OH^-]$	

Para calcular el valor de $[H^+]$, partimos de la ecuación del principio de electroneutralidad, que puede escribirse de la siguiente forma

$$[H^+] = K_w[H^+]^{-1} + C_{HCl} \tag{2.16}$$

Para simplificar esta ecuación con el diagrama logarítmico de la Fig. 2.1, tenemos que considerar nuestra posición en el diagrama, que siempre coincide con la zona de predominio del protolito que hemos disuelto. Como hemos preparado un disolución que contiene HCl, nos encontraremos en la zona de predominio de la especie H^+, es decir, a la izquierda del punto 1. En esta zona, la concentración de OH^- se puede considerar despreciable frente a $[H^+]$ y la ec. (2.16) tomará la forma

$$[H^+] = C_{HCl} = 10^{-2} = [Cl^-]$$

entonces,

$$pH = 2 \qquad y \qquad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

EJEMPLO ■ 2.6

Calcular las concentraciones de H^+, OH^- y Na^+ en una disolución de NaOH, $C = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}.

Para calcular el pH de esta disolución, partimos de las siguientes expresiones

Especies en disolución	H^+, OH^-, Na^+	
Balance de masas	$C_{NaOH} = [Na^+]$	(2.17)
Principio de electroneutralidad	$[H^+] + [Na^+] = [OH^-]$	(2.18)
Constante de acidez	$K_w = [H^+]\,[OH^-]$	(2.19)

Si ahora consideramos que hemos preparado una disolución de NaOH, nos encontraremos en el diagrama a la derecha del punto 1, donde predomina la especie OH^- y la concentración de H^+ se puede considerar despreciable. En estas condiciones, la expresión del principio de electroneutralidad tomará la forma

$$[OH^-] = [Na^+] = C_{NaOH} = 10^{-2}$$

Y, de acuerdo con (2.18),

$$[H^+] = K_w[OH^-]^{-1} = 10^{-12} \qquad y \qquad pH = 12$$

EJEMPLO ■ 2.7

Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución de $Ba(OH)_2$, $C = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$.

Al disolver $Ba(OH)_2(s)$ en agua tienen lugar las siguientes reacciones

$$Ba(OH)_2(s) = Ba^{2+} + 2\ OH^- \qquad (2.20)$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

A partir de estas reacciones, podemos obtener las siguientes expresiones

Especies en disolución	Ba^{2+}, OH^-, H^+, H_2O
Balance de masas	$[Ba(OH)_2]_{tot} = C_{Ba} = [Ba^{2+}] = 10^{-2}$
Principio de electroneutralidad	$2\ [Ba^{2+}] + [H^+] = [OH^-]$

Según indican las reacciones en (2.20), al disolver $Ba(OH)_2(s)$ se aporta a la disolución cantidades apreciables de iones OH^- y por consiguiente nos encontramos en la zona básica del diagrama, a la derecha del punto 1. En esta zona, la concentración de iones H^+ es despreciable frente a $[Ba^{2+}]$ y la expresión del principio de electroneutralidad, tomará la forma

$$[OH^-] = 2\ [Ba^{2+}] = 2\ C_{Ba} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Teniendo ahora en cuenta la expresión de K_w,

$$[H^+] = K_w[OH^-]^{-1} = 5 \cdot 10^{-13}\ mol \cdot dm^{-3} \qquad y \qquad pH = 12{,}3$$

2.4.3 Ácidos y bases débiles monopróticos

Los protolitos monopróticos son aquellas especies que sólo pueden ceder un protón a la disolución (HA, BH^+) o captar un protón de ella (A^-, B). En estas condiciones, al disolver en agua un ácido monoprótico débil HA o una base monoprótica débil A^-, tienen lugar las siguientes reacciones

$$HA = A^- + H^+ \qquad K_a \qquad (2.21)$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

que nos indican la disociación parcial de la especie de partida y la aparición en la disolución en equilibrio de las siguientes especies

Especies en disolución	HA, A^-, H^+, OH^-

Para calcular las concentraciones de todas las especies en equilibrio, y el pH de la disolución, debemos considerar las siguientes expresiones:

a. Balance de masas y principio de electroneutralidad
b. Constante de acidez del par HA-A^-
c. Producto iónico del agua

y resolver el sistema de ecuaciones obtenido. Como en el caso anterior, todos los problemas serán resueltos con ayuda de los diagramas logarítmicos de concentración.

2.4.4 Diagrama logarítmico del par HA-A^-

Como hemos dicho anteriormente, ec. (2.21), si disolvemos un ácido HA en agua, cuando se alcance el equilibrio existirán las siguientes especies

Especies en disolución HA, A^-, H^+, OH^-

La especie A^- procede de la reacción de disociación, y los iones H^+ y OH^- forman parte del sistema disolvente. En estas condiciones, el diagrama del par constará de 4 líneas que representan las cuatro especies protolíticas en la disolución en equilibrio. Además, tendrá un *punto del sistema,* S, donde se cortan las líneas HA y A^-. Las ecuaciones de las líneas y las coordenadas del punto S se determinarán, como veremos a continuación, a partir de los valores de la concentración total del protolito de partida y de las expresiones de las constantes de acidez.

Consideremos un par ácido-base HA-A^-, $pK_a = 5$, $C_{HA} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}. En estas condiciones, podremos escribir lo siguiente,

Punto del sistema. Partimos de la expresión de K_a, que nos indica

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

Ahora bien, en el punto del sistema se cumple siempre que

$$[HA] = [A^-] \tag{2.22}$$

Entonces tendremos $K_a = [H^+]$ y $pH = pK_a = 5$. Así, si representamos el logaritmo de la concentración de cada una de las especies, – log [i], frente al pH, la abscisa del punto S será igual al valor del pK_a del par disuelto.

Para calcular la ordenada del punto S partimos de la expresión del balance de masas, que nos indica

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

Y, teniendo en cuenta la condición (2.22), llegamos a las siguientes expresiones

$$C_{HA} = 2\ [HA] = 2\ [A^-]$$

$$\log\ [HA] = \log\ [A^-] = \log \frac{C_{HA}}{2} = \log\ C_{HA} - 0{,}3 \tag{2.23}$$

Es decir, la ordenada del punto S está situada 0,3 unidades logarítmica por debajo de la línea $\log C_{HA}$ = const. En nuestro caso particular, las coordenadas del punto S son (5, –1,3) (Fig. 2.2).

Ecuaciones de las líneas. Para obtener las ecuaciones de las líneas dividimos el espacio de pH en torno al punto S. Primero consideramos la zona izquierda,

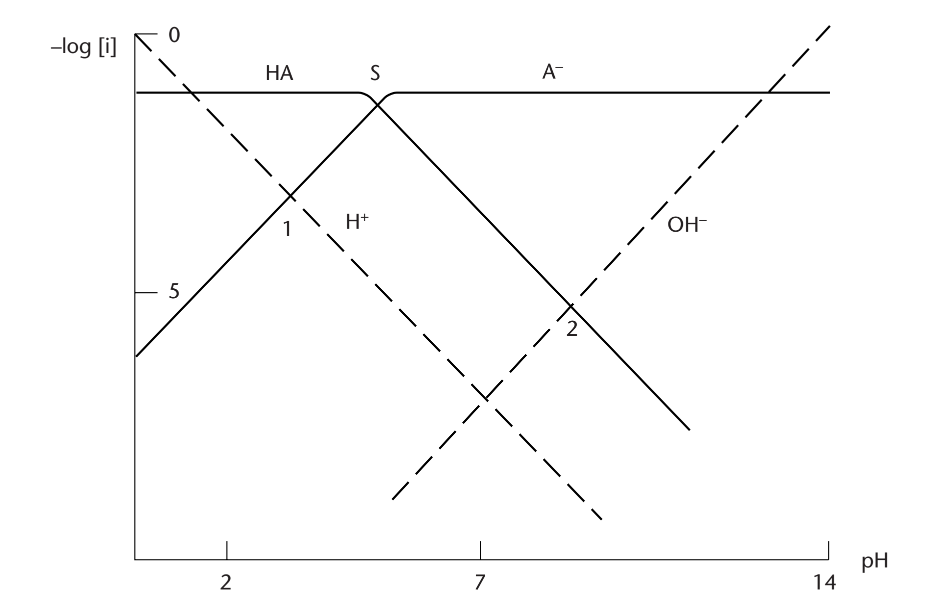


FIGURA 2.2 Diagrama logarítmico del par HA-A⁻.

donde $pH < pK_a - 1$, y posteriormente la zona de la derecha, donde $pH > pK_a + 1$. Finalmente, las líneas obtenidas en ambas zonas se unen entre sí, haciéndolas pasar por el punto S.

Línea [HA]. Consideramos primeramente la ecuación del balance de masas, que nos indica

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

Y, posteriormente, dividiremos el espacio de pH de la siguiente forma

1. *Zona* $pH < pK_a - 1$. Nos situamos a la izquierda del punto S, en la zona más ácida del diagrama. En esta zona, podemos considerar que la reacción de disociación de la forma HA aún no ha comenzado. En este caso, la concentración de la especie A^- se puede considerar despreciable. Entonces, la ecuación del balance de masas tomará la siguiente forma

$$C_{HA} = [HA]$$

y
$$\log [HA] = \log C_{HA} = -1 \qquad (2.24)$$

Es decir, la línea [HA] es una paralela al eje de pH y tiene una ordenada igual a $\log C_{HA}$.

2. *Zona* $pH > pK_a + 1$. Nos encontramos a la derecha del punto S, donde la reacción de disociación se ha completado prácticamente y la concentración de la especie HA se puede considerar despreciable. En estas condiciones, la ecuación del balance de masas podrá escribirse de la siguiente forma

$$[A^-] = C_{HA} = 10^{-1}$$

Aplicando esta condición a la expresión de K_a, tendremos

$$K_a = \frac{C_{HA}[H^+]}{[HA]}$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log\,[HA] = -\log\,K_a + \log\,C_{HA} - pH \qquad (2.25)$$

Y reemplazando por los correspondientes valores,

$$\log\,[HA] = 3{,}75 - pH$$

Las ecs. (2.24) y (2.25) nos indican que la línea HA tiene un tramo paralelo al eje de pH, pasa por el punto del sistema S y continúa en la zona de pH > pK_a + 1, como una recta de pendiente –1 (Fig. 2.2).

Línea [A^-]. Como anteriormente, dividiremos el espacio de pH de la siguiente forma

1. *Zona* pH > pK_a + 1. Nos encontramos a la derecha del punto S, donde predomina la especie A^-. En esta zona, veremos que [HA] << [A^-] y la ecuación del balance de masas podrá escribirse de la siguiente forma

$$C_{HA} = [A^-] = 10^{-1}$$

y

$$\log\,[A^-] = \log\,C_{HA} = -1 \qquad (2.26)$$

Es decir, la línea [A^-] será una paralela al eje de pH, con una ordenada constante igual a log C_{HA}.

2. *Zona* pH < pK_a – 1. Nos encontramos a la izquierda del punto S, en la zona de predominio de la especie HA. En esta zona podemos considerar que [HA] > [A^-] y la ecuación del balance de masas tomará la forma C_{HA} = [HA] = 10^{-1}. Llevando esta condición a la expresión de K_a, tendremos

$$\log\,[A^-] = \log\,C_{HA} + \log\,K_a + pH \qquad (2.27)$$

y sustituyendo,

$$\log\,[A^-] = -5{,}7 + pH$$

Las ecs. (2.26) y (2.27) nos indican que la línea A^- es paralela al eje de pH en la zona más básica del diagrama, pasa por el punto S y después continúa como una recta de pendiente +1 (Fig. 2.2).

Finalmente, queremos señalar que, para realizar cualquier tipo de simplificación en las ecuaciones del balance de masas o del principio de electroneutralidad con los diagramas logarítmicos, podemos establecer el siguiente criterio. Si admitimos como error aceptable un 5%, podemos decir que la concentración de una especie j es despreciable frente a la de otra especie i cuando se cumple la siguiente condición:

$$[j] = \frac{5}{100}[i]$$

$$\text{y} \qquad \log [j] = \log [i] + \log \frac{5}{100}$$

Ahora bien, si consideramos que log 0,05 = 1,3, tendremos,

$$\log [i] - \log [j] = 1,3 \qquad \textbf{(2.27a)}$$

Esta expresión nos indica que si queremos hacer cálculos con los diagramas logarítmicos dentro de estos límite de exactitud de ±5%, podemos despreciar cualquier línea del diagrama que se encuentre a más de 1,3 unidades logarítmicas por debajo de otra.

Una vez construido el diagrama logarítmico del par, nos disponemos a resolver distintos tipos de problemas.

2.4.5 Disoluciones de ácidos monopróticos

En este apartado realizaremos algunos cálculos con disoluciones que contienen ácidos débiles monopróticos.

EJEMPLO ■ 2.8

Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución 10^{-1} mol · dm^{-3} del ácido HA (pK_a = 5).
Datos: $[HA]_{tot} = C_{HA} = 10^{-1}$; p$K_a$ = 5

Al disolver el ácido HA en agua, tienen lugar las siguientes reacciones

$$HA = A^- + H^+ \qquad K_a$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

que nos indican que en la disolución existen las siguientes especies en equilibrio

Especies en disolución $\qquad HA,\ A^-,\ H^+,\ OH^-$

Ahora bien, entre las concentraciones de estas especies, existen las siguientes relaciones

Balance de masas $\qquad C_{HA} = [HA] + [A^-]$

Principio de electroneutralidad $\qquad [H^+] = [OH^-] + [A^-]$

Constante de acidez $\qquad K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Para calcular las concentraciones de todas las especies y el pH de la disolución utilizando el diagrama de la Fig. 2.2, consideraremos que nos encontramos en la zona de pH < pK_a – 1, donde predomina la especie HA. En esta zona, $[A^-] >> [OH^-]$ y la ecuación del principio de electroneutralidad tomará la forma

$$[H^+] = [A^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer,

$$\mathrm{pH} = 2{,}9 \qquad [A^-] = [H^+] = 10^{-2,9}$$
$$[OH^-] = 10^{-11,1} \qquad [HA] = 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

Otra forma de resolver este tipo de problemas es utilizar el diagrama logarítmico para simplificar y realizar el cálculo numérico de las concentraciones de las distintas especies.

Así, considerando la ecuación simplificada del principio de electroneutralidad y la expresión de K_a, podremos escribir

$$[H^+] = [A^-]$$
$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

Si ahora consideramos la ecuación del balance de masas, tendremos

$$[HA] = C_{HA} - [A^-] = C_{HA} - [H^+]$$

y

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]}$$

Para simplificar esta expresión, debemos considerar que en el diagrama nos encontramos en el entorno del punto 1. En esta zona, la línea [HA] está siempre por encima de la línea $[H^+]$, lo que nos indica que $[HA] > [H^+]$ y en una primera aproximación podemos decir que

$$[HA] = C_{HA} - [H^+] = C_{HA}$$

Aplicando esta igualdad a la expresión de K_a, tendremos,

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA}}$$

Tomando logaritmos, ordenando y reemplazando por los datos del problema, tendremos

$$\mathrm{pH} = \tfrac{1}{2}(\mathrm{p}K_a - \log C_{HA}) = \tfrac{1}{2}(5 + 1) = 3$$

Las concentraciones de las demás especies se calcularán de la siguiente forma

$$[A^-] = [H^+] = 10^{-3}$$
$$[OH^-] = K_w[H^+]^{-1} = 10^{-11}$$
$$[HA] = C_{HA} - [H^+] = 10^{-1} - 10^{-3} = 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

Estos resultados nos indican que, cuando las simplificaciones son evidentes, es mucho más rápido y más cómodo utilizar el cálculo gráfico, mediante diagramas logarítmicos. Si las simplificaciones no son evidentes, y esto ocurre cuando las líneas se encuentran muy próximas entre sí, o cuando se requiere una mayor exactitud en los resultados, se recomienda utilizar los diagramas logarítmicos en la simplificación de la ecuación del principio de electroneu-

tralidad, y la resolución numérica del problema. De todas formas, más adelante desarrollaremos un procedimiento gráfico que nos permitirá determinar las concentraciones de las distintas especies cuando las líneas que las representan están muy próximas entre sí.

En los ejemplos que siguen utilizaremos preferentemente métodos gráficos y sólo recurriremos a los métodos numéricos cuando la naturaleza del problema lo exija.

EJEMPLO ■ 2.9

Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución de NH_4Cl, 10^{-1} mol · dm^{-3}.
Datos: $[NH_4Cl]_{tot} = C_{NH_4Cl} = 10^{-1}$; $pK_a = 9{,}3$

Al disolver $NH_4Cl(s)$ en agua tienen lugar las siguientes reacciones

$$NH_4Cl(s) = NH_4Cl\ ac = NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ = NH_3 + H^+ \qquad K_a$$

$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

que nos indican que al disolver el compuesto sólido en agua se forma la especie neutra NH_4Cl ac, que se disocia de forma instantánea para dar a la disolución cantidades determinadas de iones NH_4^+ y Cl^-. Una vez formado, el catión NH_4^+ experimenta un proceso de disociación parcial originando pequeñas cantidades de NH_3 y H^+. Por otra parte, el ion Cl^-, que no cede ni acepta protones, permanece en la disolución sin experimentar ningún cambio, aunque contribuye al mantenimiento de las condiciones de carga. Por todo ello, cuando la disolución de $NH_4Cl(s)$ alcance el equilibrio, existirán las siguientes especies

Especies en disolución $\qquad NH_4^+$, Cl^-, NH_3, H^+, OH^-

Ahora bien, entre las concentraciones de estas especies existirán las siguientes relaciones

Balance de masas
$$C_{NH_4Cl} = C_{NH_4^+} = [NH_4^+] + [NH_3] = 10^{-1}$$
$$C_{NH_4Cl} = C_{NH_4^+} = C_{Cl^-} = [Cl^-]$$

Principio de electroneutralidad
$$[NH_4^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

Constante de acidez
$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$
$$K_w = [H^+]\,[OH^-]$$

Para calcular la concentración de H^+ de la disolución mediante la ecuación del principio de electroneutralidad utilizando el diagrama de la Fig. 2.3, es

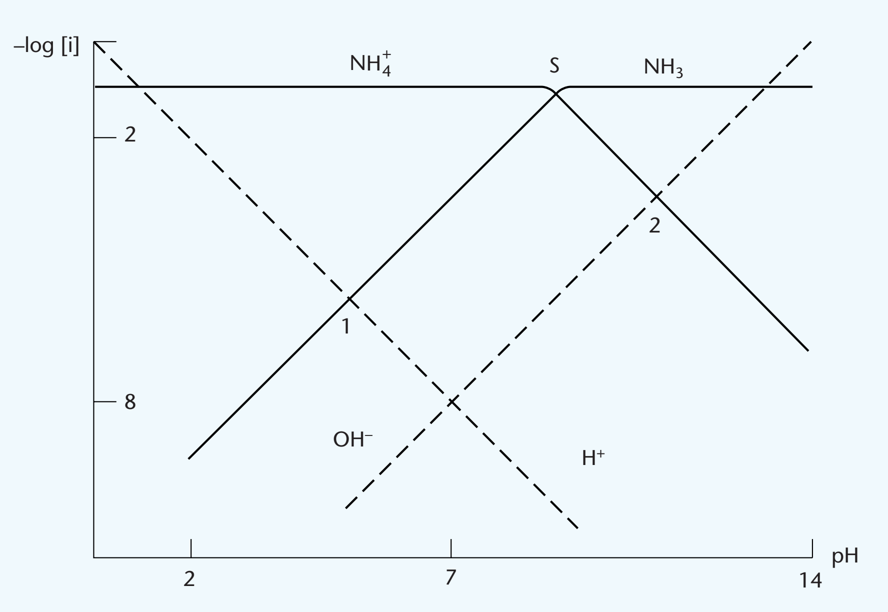


FIGURA 2.3 Diagrama logarítmico del par NH_4^+-NH_3.

necesario eliminar el término [Cl^-], ya que representa una especie no protolítica. Para ello, aplicaremos la siguiente expresión

$$C_{NH_4^+} = [Cl^-] = [NH_4^+] + [NH_3]$$

en la ecuación del principio de electroneutralidad. Entonces, tendremos

$$[H^+] = [NH_3] + [OH^-]$$

Esta ecuación, que sólo contiene términos que representan especies protolíticas y que se conoce como *ecuación del balance protónico*, está ya preparada para el cálculo gráfico. Ahora bien, como hemos disuelto NH_4Cl(s) en agua, nos encontramos a la izquierda del punto S, donde predomina la especie de partida NH_4^+. En esta zona, vemos que las líneas [NH_3] y [OH^-] son paralelas y que la separación entre ellas es grande, lo que nos indica que [NH_3] >> [OH^-]. Por ello, la ecuación del balance protónico podrá escribirse de la siguiente forma

$$[H^+] = [NH_3]$$

Esta condición se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer,

$$pH = 5{,}2$$
$$[H^+] = 10^{-5{,}2} \qquad [OH^-] = 10^{-8{,}8}$$
$$[NH_3] = 10^{-5{,}2} \qquad [NH_4^+] = 10^{-1}$$
$$[Cl^-] = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$$

2.4.6 Disoluciones de bases monopróticas

En este apartado realizaremos algunos cálculos con disoluciones que contienen bases débiles monopróticas.

EJEMPLO ■ 2.10 **Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución de acetato de sodio, NaAc(s), $C_{Ac^-} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}.**
Datos: $[NaAc]_{tot} = C_{Ac^-} = 10^{-1}$; p$K_a$ = 4,8

Al disolver NaAc(s) en agua tienen lugar las siguientes reacciones

$$NaAc(s) = NaAc\ ac = Ac^- + Na^+$$

$$HAc = Ac^- + H^+ \qquad K_a$$

$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

que nos indican, que el compuesto sólido se transforma totalmente en la especie soluble NaAc ac, que se disocia de forma inmediata para proporcionar a la disolución cantidades determinadas de iones Ac^- y Na^+. Una vez formado, el ion acetato participa en las reacciones descritas, mientras la especie Na^+ permanece en forma de ion libre y sólo participa en el mantenimiento de las condiciones de carga.

Desde esta perspectiva, cuando la disolución problema alcance el equilibrio, podemos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución	Ac^-, Na^+, HAc, H^+, OH^-
Balance de masas	$C_{NaAc} = C_{Ac^-} = [HAc] + [Ac^-] = 10^{-1}$
	$C_{NaAc} = C_{Ac^-} = C_{Na^+} = [Na^+]$
Principio de electroneutralidad	$[Na^+] + [H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$
Constante de acidez	$K_a = [Ac^-][H^+] / [HAc]$
	$K_w = [H^+][OH^-]$

Para calcular la concentración de ion H^+ de la disolución a partir de la expresión del principio de electroneutralidad, tenemos que eliminar primeramente el término $[Na^+]$. Por ello, si de acuerdo con las ecuaciones del balance de masas consideramos que,

$$[Na^+] = [HAc] + [Ac^-]$$

llegamos a la siguiente expresión

Balance protónico $\qquad [HAc] + [H^+] = [OH^-]$

que representa la ecuación del balance protónico de la disolución en estudio.

Para simplificar gráficamente esta ecuación utilizaremos el diagrama de la Fig. 2.2, ya que este diagrama logarítmico represental par ácido-base HAc-Ac^-. En este caso, sin embargo, la posición en el diagrama es diferente. Nos encontramos a la derecha del punto S, en la zona de predominio de la especie Ac^-, el protolito disuelto. En esta zona podemos ver fácilmente que [HA] >> $[H^+]$ y la ecuación del balance protónico se transformará en

$$[HAc] = [OH^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama, donde podemos leer lo siguiente,

pH = 8,8	$[H^+] = 10^{-8,8}$	$[OH^-] = 10^{-5,2}$
$[HAc] = 10^{-5,2}$	$[Ac^-] = 10^{-1}$	$[Na^+] = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}

Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución de NH_3, $C_{NH_3} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}.

EJEMPLO ■ 2.11

Datos: $[NH_3]_{tot} = C_{NH_3} = 10^{-1}$; $pK_a(NH_4^+) = 9,3$

Al disolver $NH_3(g)$ en agua tienen lugar las siguientes reacciones

$$NH_3(g) + H_2O = NH_3 \text{ ac}$$
$$NH_4^+ = NH_3 + H^+ \qquad K_a$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

que nos indican, primeramente, la formación de la especie soluble NH_3 ac. Una vez en disolución, esta especie neutra puede captar protones para formar la especie NH_4^+.

Así, cuando hablamos de disoluciones de NH_3, pensamos que el proceso de disolución del $NH_3(g)$ ha finalizado y que nos encontramos con una disolución de la especie NH_3 en agua. En estas condiciones, una vez que se haya alcanzado el equilibrio podemos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución	NH_3, NH_4^+, H^+, OH^-
Balance de masas	$C_{NH_3} = [NH_4^+] + [NH_3] = 10^{-1}$
Principio de electroneutralidad	$[NH_4^+] + [H^+] = [OH^-]$

Esta última expresión sólo contiene término que representan especies protolíticas y puede ser utilizada directamente en el cálculo. Ahora bien, en el diagrama logarítmico de la Fig. 2.3, nos encontramos a la derecha del punto S, donde predomina la especie NH_3. En esta zona, podemos ver fácilmente que $[NH_4^+] >> [H^+]$ y la ecuación del principio de electroneutralidad, podrá escribirse de la siguiente forma

$$[NH_4^+] = [OH^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama, donde podemos leer lo siguiente,

$$pH = 11,2$$
$$[H^+] = 10^{-11,2} \qquad [OH^-] = [NH_4^+] = 10^{-2,8}$$
$$[NH_3] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución de NaCN, 10^{-2} mol · dm^{-3}.

EJEMPLO ■ 2.12

Al disolver cianuro de sodio en agua tienen lugar las siguientes reacciones

$$NaCN(s) = NaCN \text{ ac} = CN^- + Na^+$$
$$HCN = CN^- + H^+ \qquad K_a$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

que nos indican que el compuesto sólido se disuelve totalmente para formar la especie soluble NaCN ac que se disocia totalmente para formar los iones Na^+ y CN^-. Una vez en disolución, el ion CN^- puede protonarse para formar la especie HCN, mientras que el ion Na^+, participa en el mantenimiento de las condiciones de carga. Así, cuando la disolución problema alcance el equilibrio podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución	CN^-, Na^+, HCN, H^+, OH^-
Balance de masas	$C_{NaCN} = C_{CN^-} = [HCN] + [CN^-] = 10^{-2}$
	$C_{NaCN} = C_{Na^+} = [Na^+]$
Principio de electroneutralidad	$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [CN^-]$
Constante de acidez	$K_a = \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN]}$

Para poder utilizar la ecuación del principio de electroneutralidad conjuntamente con el diagrama logarítmico de la Fig. 2.4 tenemos que eliminar primeramente el término $[Na^+]$. Así, si consideramos que, de acuerdo con las ecuaciones del balance de masas,

$$[Na^+] = C_{NaCN} = [HCN] + [CN^-]$$

podremos escribir,

Balance protónico $\qquad [HCN] + [H^+] = [OH^-]$

Ahora bien, nos encontramos a la derecha del punto S del diagrama, en la zona de predominio de la especie de partida, el ion CN^-. En esta zona, [HCN] > $[H^+]$ y la ecuación del balance protónico se transformará en

$$[HCN] = [OH^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer lo siguiente,

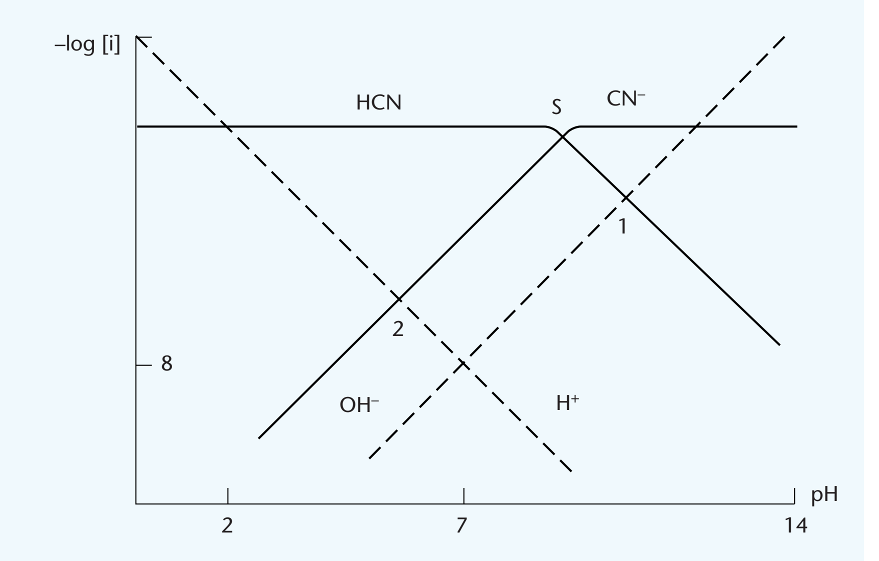


FIGURA 2.4 Diagrama logarítmico del par HCN-CN^-.

$pH = 10{,}7$ $[H^+] = 10^{-10,7}$ $[HCN] = [OH^-] = 10^{-3,3}$

$[CN^-] = 10^{-2}$ $[Na^+] = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$

Estos resultados representan una primera aproximación al problema. De hecho si volvemos al diagrama logarítmico, veremos que la separación entre las líneas $[CN^-]$ y $[HCN]$ en torno al punto 1 es aproximadamente igual a 1,4 unidades logarítmicas. Esto nos indica que la relación $[CN^-] / [HCN] = 10^{1,4}$, un valor que esta muy cerca del límite para despreciar ciertas especies, ec. (2.27a). Es decir, si la concentración de HCN no es despreciable frente a $[CN^-]$, la siguiente aproximación

$$C_{CN^-} = [HCN] + [CN^-] = [CN^-] = 10^{-2}$$

puede no ser válida. Para comprobarlo, podemos resolver el problema numéricamente, partiendo de la siguiente expresión de K_a, que tiene en cuenta las simplificaciones válidas en el punto 1 del diagrama,

$$K_a = \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN]} = \frac{(C_{CN^-} - [OH^-])[H^+]}{[OH^-]}$$

Ahora bien, como $[OH^-] = 10^{-14}\ [H^+]^{-1}$, podremos escribir

$$K_a K_w = C_{CN^-} \cdot [H^+]^2$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$pH = \frac{1}{2}\ (pK_a + pK_w + \log C_{CN^-}) = \frac{1}{2}(9{,}3 + 14 - 2) = 10{,}7$$

Las concentraciones de las demás especies se calcularán como sigue

$[H^+] = 10^{-10,7}$ $[OH^-] = [HCN] = 10^{-3,3}$ $[Na^+] = 10^{-2}$

$[CN^-] = C_{CN^-} - [HCN] = C_{CN^-} - [OH^-] = 10^{-2} - 10^{-3,3} = 9{,}6 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$

Estos resultados son prácticamente idénticos a los obtenidos mediante cálculo gráfico directo. Ello nos confirma que dentro de un límite de error del orden del 5%, los diagramas logarítmicos nos proporcionan un método fácil y rápido para resolver problemas sencillos de equilibrio ácido-base.

2.4.7 Disoluciones de protolitos que contienen un ácido y una base débiles

En este apartado consideraremos las disoluciones preparadas a partir de compuestos sólidos que al disolverse proporcionan un ácido débil y una base débil.

EJEMPLO ■ 2.13

Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución de NH_4Ac (s), $C = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$.

Datos: $[NH_4Ac]_{tot} = 10^{-1}$; pK_a (HAc = 4,8, NH_4^+ = 9,3)

Al disolver acetato de amonio sólido en agua, tienen lugar las siguientes reacciones

$$NH_4Ac(s) + H_2O = NH_4Ac\ ac = NH_4^+ + Ac^-$$
$$HAc = Ac^- + H^+ \qquad K_a$$
$$NH_4^+ = NH_3 + H^+ \qquad K_a$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

y cuando se alcance el equilibrio, podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución NH_4^+, Ac^-, NH_3, HAc, H^+, OH^-

Balance de masas $[NH_4Ac]_{tot} = C_{Ac^-} = [HAc] + [Ac^-] = 10^{-1}$

$[NH_4Ac]_{tot} = C_{NH_4^+} = [NH_4^+] + [NH_3] = 10^{-1}$

Principio de electroneutralidad $[NH_4^+] + [H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$

Si ahora queremos obtener la ecuación del balance protónico, tenemos que eliminar de esta expresión los términos $[Ac^-]$ y $[NH_4^+]$, que son las especies componentes del protolito de partida y que suponemos que son mayoritarias en el equilibrio. Para ello, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas, podremos escribir.

$$[Ac^-] = C_{Ac^-} - [HAc]$$
$$[NH_4^+] = C_{NH_4^+} - [NH_3]$$

Y, aplicándolos en la expresión del principio de electroneutralidad, tendremos

Balance protónico $[HAc] + [H^+] = [NH_3] + [OH^-]$

Para resolver esta ecuación gráficamente, es necesario construir el diagrama logarítmico que representa la disolución problema. Para ello, tenemos que considerar que, como el protolito disuelto da lugar a los iones NH_4^+ y Ac^-, existirán en la disolución los pares HAc-Ac^- y NH_4^+-NH_3, además de las especies del sistema disolvente. En estas condiciones, utilizaremos un par de ejes (– log [i], pH) y representaremos, de forma independiente, las ecuaciones de las líneas de las distintas especies disueltas (Fig. 2.5).

En este diagrama hay dos puntos del sistema, S_1 y S_2, que corresponden a cada uno de los pares disueltos. Por otra parte, la ordenada para cada valor del pH nos indica la concentración de cada una de las especies en unas condiciones de acidez determinadas. Así, cuando nos encontramos a la izquierda del punto S_1, las reacciones en disolución se encuentran desplazadas de forma que predominan las especies HAc y NH_4^+. Al aumentar el pH, se inicia la disociación de la forma HAc y la concentración de la especie Ac^- aumenta progresivamente, mientras que la concentración de ion NH_4^+ sigue manteniendo su valor inicial. Si nos movemos a zonas de pH a la derecha del punto S_2, la reacción de disociación de la especie HA se habrá completado prácticamente, mientras que la concentración de NH_3 aumenta progresivamente y la del ion NH_4^+ decrece. Esto quiere decir que la reacción de disociación de la forma HAc ha terminado mientras que la reacción correspondiente del par NH_4^+-NH_3 determina el pH de la disolución.

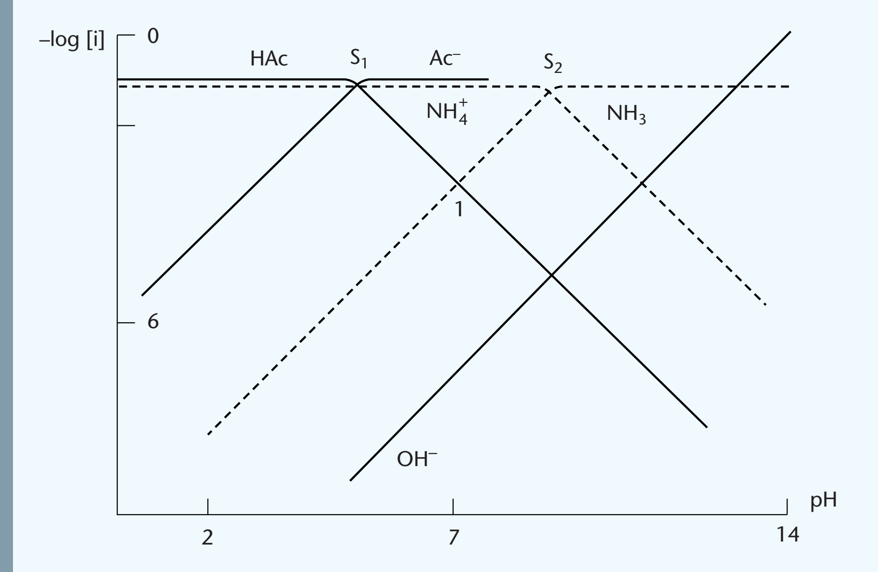


FIGURA 2.5 Diagramas logarítmicos de los pares HAc-Ac^- y NH_4^+-NH_3.

Si ahora quisiéramos utilizar el diagrama de la Fig. 2.5 para resolver el problema propuesto, tendríamos que pensar que nos encontramos entre los puntos S_1 y S_2. En esta zona se ve el predominio común de las especies Ac^- y NH_4^+, que son los componentes del protolito de partida. Además, podremos considerar la siguiente aproximación

$$[HAc] >> [H^+] \qquad y \qquad [NH_3] >> [OH^-]$$

Entonces, la ecuación del balance protónico, se transformará en

$$[HAc] = [NH_3]$$

Esta condición se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer

$$pH = 7$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \qquad [HAc] = [NH_3] = 10^{-3,3}$$

$$[Ac^-] = 10^{-1} \qquad [NH_4^+] = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Si quisiéramos resolver el problema numéricamente utilizando el diagrama logarítmico solamente para simplificar, partiríamos de la ecuación del balance protónico, que nos indica

$$[HAc] = [NH_3]$$

Al mismo tiempo, podremos pensar que como nos encontramos entre los puntos S_1 y S_2, el pH de la disolución estará determinado por la evolución de los equilibrios de disociación de las formas HAc y NH_4^+. En estas condiciones, podremos escribir

$$K_a(HAc) \cdot K_a(NH_4^+) = \frac{[Ac^-][H^+]^2}{[NH_4^+]}$$

Ahora bien, como la ecuación del balance de masas nos indica que $[Ac^-] = [NH_4^+]$, tomando logaritmos y ordenando tendremos

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a(HAc) + pK_a(NH_4^+)) = 7{,}05$$

Las concentraciones de las diferentes especies en disolución se calcularán de la siguiente forma

$$[H^+] = 10^{-7{,}05} \qquad [OH^-] = 10^{-6{,}95}$$

$$[Ac^-] = C_{Ac^-} = 10^{-1} \qquad [NH_4^+] = C = 10^{-1}$$

$$[HAc] = \frac{[Ac^-][H^+]}{K_a(HAc)} = 10^{-3{,}25}$$

$$[NH_3] = K_a(NH_4^+)[NH_4^+][H^+]^{-1} = 10^{-3{,}25}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Si ahora comparamos estos resultados con los obtenidos gráficamente, veremos que son prácticamente iguales, lo que nos indica que las simplificaciones realizadas eran totalmente correctas.

EJEMPLO ■ 2.14

Calcular las concentraciones de las especies existentes en una disolución de NH_4F, 10^{-2} mol · dm^{-3}.
Datos: $[NH_4F]_{tot} = C_{NH_4F} = 10^{-2}$; $pK_a(NH_4^+) = 9{,}3$; $pK_a(HF) = 3{,}2$.

Al disolver $NH_4F(s)$ en agua se produce la disociación completa del compuesto y en la disolución se forma la especie neutra NH_4F ac, que inmediatamente se disocia de forma total, de acuerdo con la siguiente reacción

$$NH_4F = NH_4^+ + F^-$$

Una vez en la disolución, los iones F^- y NH_4^+, participan en las siguientes reacciones

$$HF = F^- + H^+ \qquad K_a$$

$$NH_4^+ = NH_3 + H^+ \qquad K_a$$

$$H^+ + OH^- = H_2O \qquad K_w$$

En estas condiciones, podremos escribir el siguiente conjunto de expresiones

Especies en disolución	HF, F^-, NH_4^+, NH_3, H^+, OH^-
Balance de masas	$C_{NH_4F} = C_{F^-} = [HF] + [F^-] = 10^{-2}$
	$C_{NH_4F} = [NH_4^+]_{tot} = [NH_4^+] + [NH_3] = 10^{-2}$
Principio de electroneutralidad	$[NH_4^+] + [H^+] = [F^-] + [OH^-]$

Para utilizar la expresión del principio de electroneutralidad en la resolución de este problema, es necesario eliminar los términos $[NH_4^+]$ y $[F^-]$, que representan los protolitos de partida, por expresiones equivalentes recogidas en

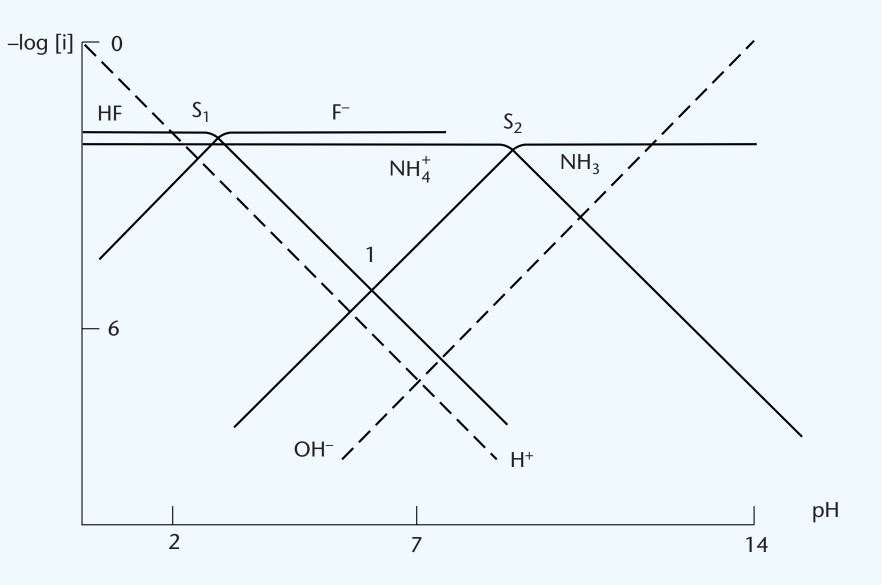


FIGURA 2.6 Diagramas logarítmicos de los pares HF-F^- y NH_4^+-NH_3.

las ecuaciones del balance de masas. Entonces, podríamos llegar a la siguiente expresión

Balance protónico $$[NH_3] + [OH^-] = [HF] + [H^+]$$

Ahora bien, al disolver $NH_4F(s)$ en agua predominarán las especies NH_4^+ y F^-, y nos encontramos en la zona comprendida entre los puntos S_1 y S_2. del diagrama de la Fig. 2.6. En esta zona, podemos considerar que en primera aproximación se cumple lo siguiente

$$[NH_3] >> [OH^-] \quad \text{y} \quad [HF] > [H^+]$$

Entonces, la expresión del balance protónico, tomará la siguiente forma

$$[NH_3] = [HF]$$

Esta igualdad se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer

$$\text{pH} = 6{,}4 \qquad [H^+] = 10^{-6,4} \qquad [OH^-] = 10^{-7,6}$$
$$[HF] = 10^{-5,2} \qquad [NH_3] = 10^{-5,2}$$
$$[F^-] = 10^{-2} \qquad [NH_4^+] = 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Estos valores representan una primera aproximación al problema. De hecho, podemos ver que en la zona de trabajo elegida la separación entre las líneas HF y H^+ es ligeramente superior a una unidad logarítmica. Esto nos indica que la relación $[HF]/[H^+] \approx 10$ y nos hace pensar que las simplificaciones introducidas podrían no ser correctas. Si ello fuese así, la expresión del balance protónico tendría que escribirse de la siguiente forma

$$[HF] + [H^+] = [NH_3]$$

y debería ser resuelta de forma algebraica o utilizando otros procedimientos gráficos. La solución de esta ecuación daría unos resultados más cercanos a la realidad.

2.5 ■ Correcciones de los diagramas logarítmicos

Las correcciones de los diagramas logarítmicos son procedimientos numéricos o gráficos que nos permiten resolver la ecuación del balance protónico en su forma original, no simplificada. Estas correcciones se hacen necesarias cuando se observa que las líneas que representan las distintas especies de uno de los miembros de la ecuación del balance protónico están muy próximas entre sí. Es evidente que esta situación dificulta el establecimiento de criterios claros de simplificación y exige una solución más ajustada que las que nos puede ofrecer el tratamiento habitual con diagramas logarítmicos.

Trataremos este problema en dos etapas. Primero estudiaremos aquellos casos que se presentan generalmente en las disoluciones de ácidos de fuerza moderada (bajos valores de pK_a), en que la posición de equilibrio se encuentra en las proximidades del *punto del sistema*. Posteriormente introduciremos un método gráfico, conocido como la *corrección* Δ, que nos permitirá tratar aquellos problemas en que las líneas paralelas de una parte del diagrama se encuentran muy próximas entre sí.

Como en casos anteriores, aplicaremos las correcciones propuestas a algunos sistemas conocidos.

EJEMPLO ■ 2.15

Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución de HF, 10^{-2} mol · dm^{-3}.
Datos: $C_{HF} = 10^{-2}$ **mol · dm^{-3}** $pK_a = 3{,}2$

Al disolver HF en agua tienen lugar las siguientes reacciones

$$HF = F^- + H^+ \qquad K_a$$

$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

Estas reacciones nos proporcionan la siguiente información

Especies en disolución	HF, F^-, H^+, OH^-
Balance de masas	$C_{HF} = [HF] + [F^-] = 10^{-2}$
Principio de electroneutralidad	$[H^+] = [F^-] + [OH^-]$

Para calcular la concentración de ion H^+ de la disolución problema partimos de esta última expresión. Si ahora consideramos el diagrama de la Fig. 2.7 nos encontramos en la zona de predominio de la especie HF, es decir, a la izquierda del punto S. En esta zona es evidente que $[F^-] >> [OH^-]$ y la expresión del principio de electroneutralidad se transformará en

$$[H^+] = [F^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer un valor de la abscisa de pH = 2,6.

Para calcular las concentraciones de las demás especies, procederemos de la siguiente forma,

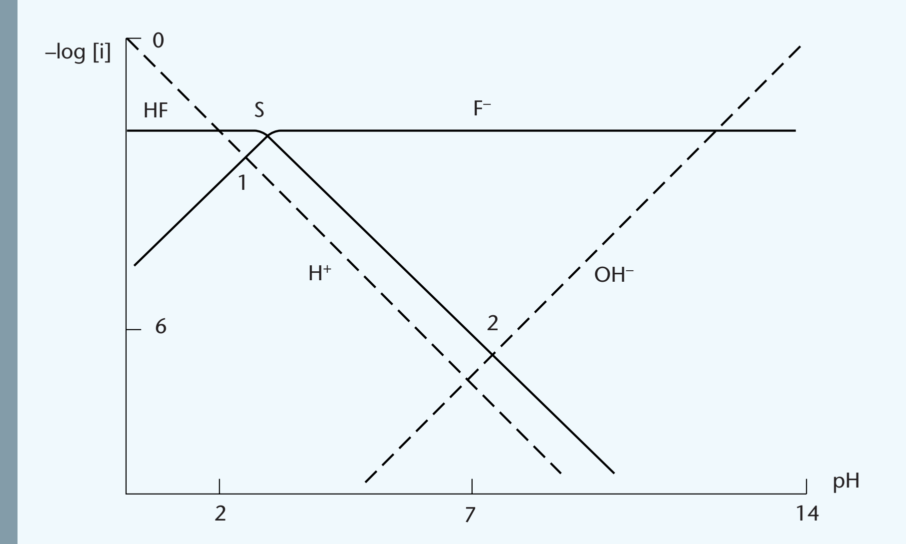


FIGURA 2.7 Diagrama logarítmico del par HF-F⁻.

$$[F^-] = [H^+] = 10^{-2,6} \qquad [OH^-] = 10^{-11,4}$$
$$[HF] = C_{HF} - [F^-] = 10^{-2} - 10^{-2,6} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Como nos encontramos ante un caso en que la posición de equilibrio está situada en una zona próxima del punto del sistema, donde las líneas se hacen curvas, es necesario, por simple precaución, refinar nuestra primera aproximación. Para ello, consideraremos las aproximaciones establecidas en la ecuación del balance de masas y la expresión de K_a, que nos indican

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HF} - [H^+]}$$

Ahora bien, como las líneas que representan las especies HF y H^+ están muy próxima entre sí, sus concentraciones son del mismo orden y por consiguiente, la concentración de H^+ no es despreciable frente a [HF]. En estas condiciones, la ecuación anterior se transformará en

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_aC_{HF} = 0$$

Y, sustituyendo, tendremos

$$[H^+]^2 + 6,8\ 10^{-4}[H^+] - 6,8\ 10^{-2} = 0$$

cuya resolución nos indica que,

$$[H^+] = 2,3\ 10^{-3} \qquad y \qquad pH = 2,6$$

Las concentraciones de las diferentes especies se calcularán de la siguiente forma

$$[F^-] = [H^+] = 10^{-2,6}$$
$$[HF] = C_{HF} - [H^+] = 10^{-2} - 10^{-2,6} = 7,5\ 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Estos resultados difieren muy poco de los obtenidos en la primera aproximación gráfica, lo que nos hace pensar que las aproximaciones preliminares eran correctas. De todas formas, no siempre ocurre lo mismo y, como norma general cuando se presentan situaciones semejantes, se recomienda hacer una primera aproximación gráfica y después refinar los resultados numéricamente.

EJEMPLO ■ 2.16

Calcular las concentraciones de las especies existentes en una disolución de NaCN (s), 10^{-4} mol · dm^{-3}.
Datos: $C_{NaCN} = 10^{-4}$ mol · dm^{-3}; pK_a = 9,3.

Al disolver NaCN(s) en agua, se forman las siguientes especies en disolución

Especies en disolución Na^+, HCN , CN^-, H^+, OH^-

cuyas concentraciones están relacionadas de la siguiente forma

Balance de masas $C_{NaCN} = C_{CN^-} = [HCN] + [CN^-] = 10^{-4}$
$C_{NaCN} = C_{Na^+} = [Na^+] = 10^{-4}$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [CN^-] + [OH^-]$

Para poder utilizar esta expresión en el cálculo directo del pH, es necesario sustituir el término $[Na^+]$ por la expresión equivalente del balance de masas. Entonces, llegamos a la siguiente expresión

Balance protónico $[HCN] + [H^+] = [OH^-]$

Ahora bien, en el diagrama de la Fig. 2.8, nos encontramos a la derecha del punto S, donde predomina la especie CN^-. En esta zona, el diagrama nos indica que $[HCN] >> [H^+]$, por lo que la ecuación del balance protónico podrá escribirse de la siguiente forma

$$[HCN] = [OH^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama, donde podemos leer lo siguiente

pH = 9,7 $[H^+] = 10^{-9,7}$
y $[OH^-] = [HCN] = 10^{-4,3}$ $[CN^-] = C_{NaCN} = 10^{-4}$

Para refinar estos resultados, partimos del hecho que las líneas CN^- y OH^- están muy próximas entre sí, por lo que sus concentraciones en el equilibrio serán del mismo orden de magnitud. Entonces, utilizaremos las ecuaciones del balance de masas y escribiremos la expresión de K_a, de la siguiente forma

$$K_a = \frac{(C_{NaCN} - [OH^-])[H^+]}{[OH^-]}$$

Ordenando esta ecuación, tendremos

$$C_{NaCN}[H^+]^2 - K_w[H^+] - K_aK_w = 0$$

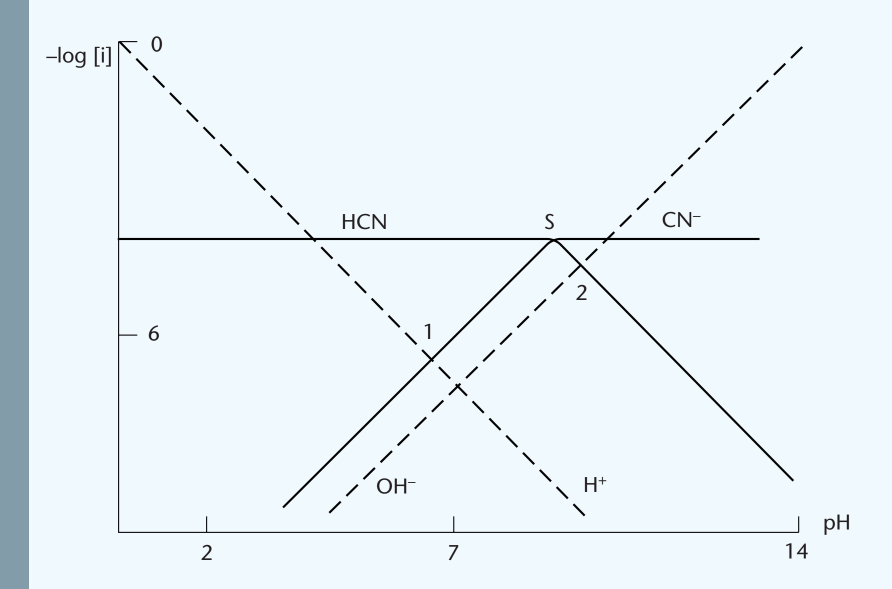


FIGURA 2.8 Diagrama logarítmico del par HCN-CN⁻.

Y, sustituyendo, llegamos a la siguiente ecuación

$$10^{-4}[H^+]^2 - 10^{-14}[H^+] - 10^{-23,3} = 0$$

La solución de esta ecuación nos indica

$$[H^+] = 10^{-9,56} \qquad y \qquad pH = 9,56$$

Las concentraciones de las demás especies, tendrán los siguientes valores

$$[OH^-] = [HCN] = 10^{-4,4} \qquad [Na^+] = 10^{-4}$$
$$[CN^-] = C_{NaCN} - [OH^-] = 10^{-4} - 10^{-4,4} = 10^{-4,2} = 6{,}3\ 10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Estos resultados varían ligeramente de los obtenidos en la primera aproximación y pone de manifiesto la necesidad de utilizar correcciones a los resultados obtenidos con los diagramas logarítmicos, sobre todo cuando la simplificación de las ecuaciones del balance de masas y del balance protónico no son evidentes.

2.5.1 La corrección delta

La *corrección* Δ es un procedimiento gráfico que facilita la resolución de las ecuaciones del principio de electroneutralidad o del balance protónico cuando las líneas que representan los distintos términos de un miembro de la ecuación están muy próximas entre sí. El término corrector Δ representa la diferencia entre el valor de pH_1, calculado en una primera aproximación gráfica directa (despreciando la concentración de uno de los términos de la ecuación del balance protónico) y pH, que representa el valor de la variable que más se aproxima a la realidad. Es decir,

$$\Delta = pH_1 \pm pH$$

y así, tendremos,

$$pH = pH_1 \pm \Delta \qquad (2.28)$$

Por otra parte, introduciremos el término d, que es la distancia entre las líneas que representan las especies que componen uno de los miembros de las ecuaciones del principio de electroneutralidad o del balance protónico, cuando el pH se mantiene constante.

EJEMPLO ■ 2.17

Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución de HCN , 10^{-4} mol · dm^{-3}.
Datos: $C_{HCN} = 10^{-4}$ mol · dm^{-3}; $pK_a = 9,3$.

En este problema utilizaremos el diagrama de la Fig. 2.8 y la siguiente información

Especies en disolución	HCN, CN^-, H^+, OH^-
Balance de masas	$C_{HCN} = [HCN] + [CN^-] = 10^{-4}$
Principio de electroneutralidad	$[H^+] = [CN^-] + [OH^-]$

Para resolver esta ecuación, debemos considerar que nos encontramos a la izquierda del Punto S del diagrama, donde predomina la especie HCN. En esta zona observamos que las líneas $[CN^-]$ y $[OH^-]$, que componen uno de los miembros de la ecuación del principio de electroneutralidad, están muy próximas entre sí, lo que nos hace suponer que sus concentraciones han de ser del mismo orden de magnitud. Por ello, trataremos de utilizar la *corrección* Δ y para ello, calcularemos primeramente el valor de pH_1 de la siguiente forma.

Como nos encontramos a la izquierda del Punto S, alrededor del punto 1, podemos suponer despreciable la concentración de la especie OH^-, cuya línea representativa está por debajo de la línea CN^-. En esta zona, la ecuación del principio de electroneutralidad se transformará en

$$[H^+] = [CN^-]$$

Esta condición se cumple justamente en el punto 1, cuya abscisa nos indica $pH_1 = 6,7$.

A partir de esta primera aproximación gráfica, podemos razonar de la siguiente forma. Si volvemos a la ecuación del principio de electroneutralidad, veremos que las líneas $[CN^-]$ y $[OH^-]$ están muy próximas entre sí. Además, el término $[H^+]$, tiene que ser mayor que $[CN^-]$. Esto quiere decir que en la posición de equilibrio en el diagrama, la línea $[H^+]$ debe estar por encima de la línea $[CN^-]$. Si ahora tenemos en cuenta el diagrama de la Fig. 2.9, que es una ampliación de la zona de interés de la Fig. 2.8, nos encontraremos ligeramente a la izquierda del punto 1. En estas condiciones, el pH de la disolución podrá expresarse de la siguiente forma

$$pH = pH_1 - \Delta$$

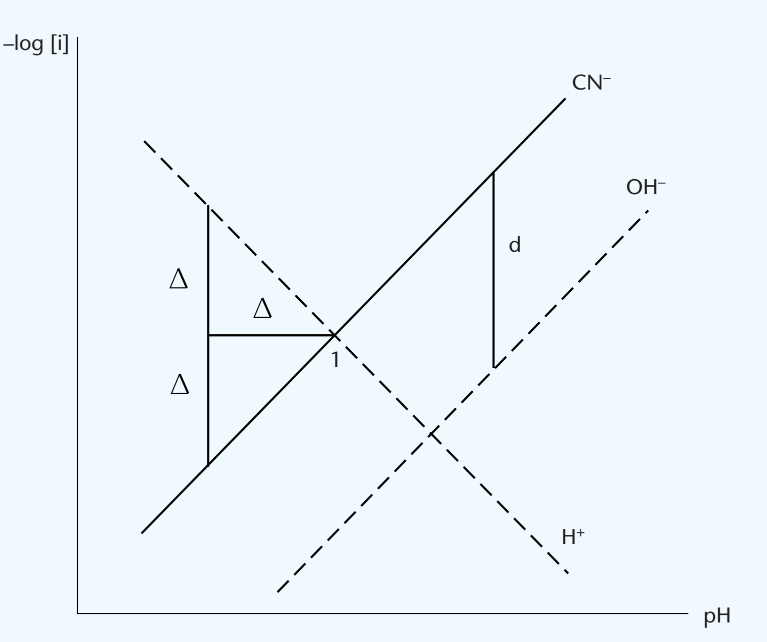


FIGURA 2.9 Detalles del diagrama logarítmico del par HCN-CN^-.

Ahora bien, de acuerdo con la Fig. 2.9, podemos escribir lo siguiente,

$$\log [H^+] - \log [CN^-] = 2\Delta$$

y

$$[H^+] = [CN^-]\, 10^{2\Delta} \qquad (2.29)$$

Por otra parte, si consideramos la distancia entre las líneas [CN^-] y [OH^-] (Fig. 2.9), tendremos

$$d = \log [CN^-] - \log [OH^-]$$

y

$$[OH^-] = [CN^-]\, 10^{-d} \qquad (2.30)$$

Si ahora aplicamos las ecs. (2.29) y (2.30) a la expresión del principio de electroneutralidad, tendremos

$$10^{2\Delta} [CN^-] = 10^{-d} [CN^-] + [CN^-]$$

Simplificando, llegamos a la siguiente expresión

$$10^{2\Delta} = 1 + 10^{-d} \qquad (2.31)$$

Esta ecuación nos indica que, conocido el valor de la distancia entre dos líneas, es fácil calcular el término corrector Δ y determinar el valor del pH mediante la ec. (2.28). En nuestro caso, d = 0,65, Δ = 0,04 y por consiguiente,

$$pH = pH_1 - \Delta = 6{,}7 - 0{,}04 = 6{,}66$$

Es decir, que aunque las líneas se encuentren tan próximas entre sí, la corrección es insignificante. Finalmente, a partir de este valor, las concentraciones de las demás especies se calcularán de la siguiente forma

$$[H^+] = 10^{-6,66} \qquad [OH^-] = 10^{-7,34}$$

$$[CN^-] = 10^{-6,66} - 10^{-7,34} = 10^{-6,76}$$

y $$[HCN] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

EJEMPLO ■ 2.18

Calcular el pH y las concentraciones de las especies existentes en una disolución de sulfato de piridinio, $C_{(N_2H_5)_2SO_4} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol · dm^{-3}.
Datos: $C_{(N_2H_5)_2SO_4} = 5 \cdot 10^{-2}$; pK$_a$, ($N_2H_5^+$ = 8,0, HSO_4^- = 1,9)

Como es habitual, para calcular el pH de la disolución utilizaremos el diagrama logarítmico de la Fig. 2.10 y el siguiente conjunto de expresiones

Especies en disolución	$N_2H_5^+$, N_2H_4, HSO_4^-, SO_4^{2-}, H^+, OH^-
Balance de masas	$2\,C_{(N_2H_5)_2SO_4} = C_{N_2H_5^+} = [N_2H_5^+] + [N_2H_4]$
	$[SO_4^{2-}]_{tot} = C_{(N_2H_5)_2SO_4} = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$
Principio de electroneutralidad	$[N_2H_5^+] + [H^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2\,[SO_4^{2-}]$

Para preparar la expresión para el cálculo directo del pH es necesario eliminar los términos $[N_2H_5^+]$ y $[SO_4^{2-}]$, ya que son componentes del protolito de partida. Para ello, consideramos las ecuaciones del balance de masas, que nos permitirán escribir lo siguiente

$$[N_2H_5^+] + [H^+] + [HSO_4^-] = [OH^-] + 2\,[SO_4^{2-}]_{tot}$$

Ahora bien, como $C_{(N_2H_5)_2SO_4} = [SO_4^{2-}]_{tot}$, llegamos finalmente a la siguiente ecuación

Balance protónico $$[H^+] + [HSO_4^-] = [OH^-] + [N_2H_4] \qquad (2.32)$$

En el diagrama de la Fig. 2.10, nos encontramos entre los puntos S_1 y S_2, donde predominan las especies $N_2H_5^+$ y SO_4^{2-}. En esta zona, la concentración de OH^- es despreciable y la ecuación del balance protónico, podrá escribirse de la siguiente forma

$$[H^+] + [HSO_4^-] = [N_2H_4]$$

Ahora bien, vemos en el diagrama que la separación entre las líneas $[H^+]$ y $[HSO_4^-]$ es pequeña (d = 0,6). Esto nos indica que las concentraciones de dichas especies son del mismo orden de magnitud, por lo que se hace necesario resolver la ecuación anterior utilizando la corrección Δ.

Así, para calcular el valor de pH_1, debemos considerar que la línea $[HSO_4^-]$ está por encima de la línea $[H^+]$, lo que nos indica que $[HSO_4^-] > [H^+]$ y nos permite escribir la ecuación del balance protónico de la siguiente forma

$$[HSO_4^-] = [N_2H_4]$$

Esta condición se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer, pH = pH_1 = 4,8. Si ahora volvemos a la ec. (2.32), veremos que $[N_2H_4] > [HSO_4^-]$ y nos encontraremos a la derecha del punto 1, en la zona del diagra-

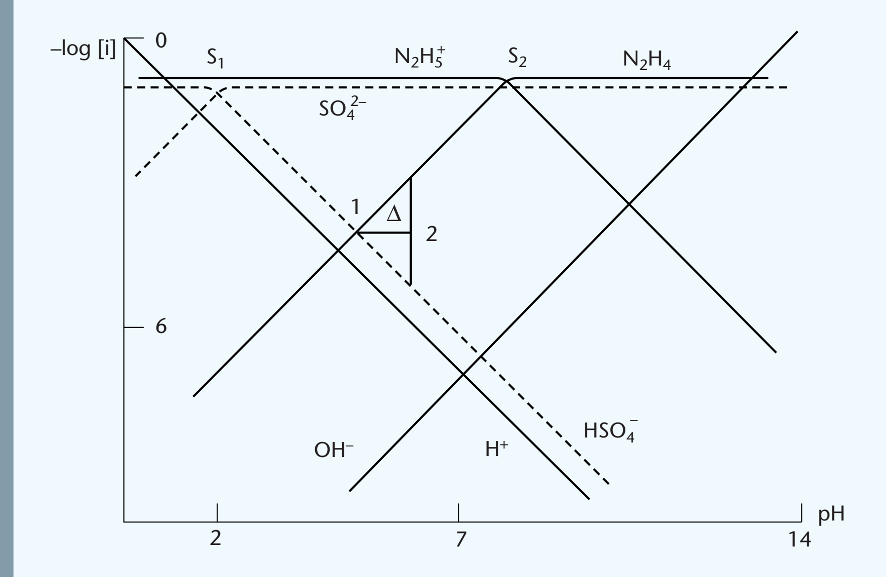


FIGURA 2.10 Diagramas logarítmicos de los pares HSO_4^--SO_4^{2-} y $N_2H_5H^+$-N_2H_4.

ma donde la línea $[N_2H_4]$ está por encima de la línea $[HSO_4^-]$. En estas condiciones, podremos escribir

$$pH = pH_1 + \Delta = 4{,}8 + \Delta$$

Para hallar el valor del término Δ, consideremos que nos encontramos muy próximos al punto 1, a la derecha (esta posición ha sido marcada con el punto 2) y que la separación entre las líneas es d = 0,6 unidades logarítmicas. Entonces, tendremos

$$\log\,[N_2H_4] - \log\,[HSO_4^-] = 2\Delta$$
$$\log\,[HSO_4^-] - \log\,[H^+] = d = 0{,}6$$

A partir de estas ecuaciones, llegamos a las siguientes expresiones

$$[N_2H_4] = [HSO_4^-]10^{2\Delta}$$

y
$$[H^+] = [HSO_4^-]10^{-0{,}6}$$

Aplicando ambas expresiones a la ec. (2.32) y simplificando obtendremos la siguiente expresión

$$1 + 10^{-0{,}6} = 10^{2\Delta} \qquad (2.33)$$

cuya resolución nos proporciona el siguiente resultado,

$$\Delta = 0{,}05 \qquad y \qquad pH = 4{,}8 + 0{,}05 = 4{,}85$$

Una vez calculado el pH, obtendremos en el diagrama los siguientes valores de concentración

$$[N_2H_4] = 10^{-4}\ [HSO_4^-] = 5 \cdot 10^{-5}$$
$$[N_2H_5^+] = 10^{-1}\ [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Existen muchos protolitos que al ser disueltos en agua son capaces de ceder o captar más de un protón. Por ello, se denominan *ácidos* y *bases polipróticos*. Así, cuando disolvemos un ácido poliprótico, que representamos por H_NA, podemos escribir la siguiente reacción

$$H_NA = A^{N-} + N\,H^+ \tag{2.34}$$

que nos indica la cesión de N protones al medio disolvente, siendo

$$K = \frac{[A^{N-}][H^+]^N}{[H_NA]} \tag{2.35}$$

la *constante de equilibrio* de la reacción de disociación total.

Igualmente, si disolvemos en agua una base poliprótica del tipo A^{N-}, podremos escribir la siguiente reacción

$$A^{N-} + N\,H^+ = H_NA \tag{2.36}$$

que nos indica, la captación de N protones del medio, siendo

$$ß_N = \frac{[H_NA]}{[A^{N-}][H^+]^N} \tag{2.37}$$

la *constante de protonación* de la base A^{N-}.

En general, los procesos de disociación y protonación total de un protolito poliprótico tienen lugar a través de una serie sucesivas de equilibrios parciales, que llamamos *reacciones o equilibrios sucesivos*. Así, al disolver un ácido del tipo H_NA, se producen las siguientes reacciones parciales

$$\begin{aligned} H_NA &= H_{N-1}A^- + H^+ \\ H_{N-1}A^- &= H_{N-2}A^{2-} + H^+ \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ H_{N-(n-1)}A^{-n+1} &= H_{N-n}A^{n-} + H^+ \end{aligned} \tag{2.38}$$

donde N determina el número total de protones que puede ceder a la disolución y n indica el número de etapas de disociación.

Las constantes de equilibrio de estas reacciones pueden expresarse de la siguiente forma

$$K_{an} = \frac{[H_{N-n}A^{n-}][H^+]}{[H_{N-(n-1)}A^{-n+1}]} \tag{2.39}$$

Así, cuando N = 3, nos encontramos con una disolución del ácido triprótico H_3A, que en su disociación total daría lugar a tres pares ácido-base, cuyas constantes de acidez K_{a1}, K_{a2} y K_{a3}, denominamos respectivamente, primera, segunda y tercera constante de acidez.

2.6.1 Transformación de constantes de acidez en constantes de formación

Las relaciones entre estas constantes sucesivas y las constantes de formación, definidas por la ec. (2.37) son muy sencillas, y las estableceremos utilizando el sistema H_3PO_4 como modelo.

Al disolver H_3PO_4 en agua, N = 3 y n = 1, 2 y 3, podremos escribir las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} H_3PO_4 &= H_2PO_4^- + H^+ \\ H_2PO_4^- &= HPO_4^{2-} + H^+ \\ HPO_4^{2-} &= PO_4^{3-} + H^+ \end{aligned} \qquad (2.40)$$

De acuerdo con la ec. (2.39), las *constantes de acidez* de los distintos pares pueden expresarse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} = 10^{-2,3} \\ K_{a2} &= \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{-7,2} \\ K_{a3} &= \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 10^{-12,3} \end{aligned}$$

Para relacionar estas constantes con las *constantes de formación*, definidas en la ec. (2.37), podemos escribir la tercera reacción en (2.40) de la siguiente forma

$$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$$

siendo

$$ß_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}][H^+]} = K_{a3}^{-1} = 10^{12,3} \qquad (2.41)$$

Igualmente, si sumamos las reacciones segunda y tercera en (2.40), tendremos

$$PO_4^{3-} + 2H^+ = H_2PO_4^-$$

siendo,

$$ß_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{[PO_4^{3-}][H^+]^2} = K_{a2}^{-1} \cdot K_{a3}^{-1} = 10^{19,5} \qquad (2.42)$$

Finalmente, si sumamos las tres reacciones de disociación del ácido H_3PO_4, llegamos a la siguiente reacción

$$PO_4^{3-} + 3H^+ = H_3PO_4$$

siendo,

$$ß_3 = \frac{[H_3PO_4]}{[PO_4^{3-}][H^+]^3} = K_{a1}^{-1}\, K_{a2}^{-1}\, K_{a3}^{-1} = 10^{21,5} \qquad (2.43)$$

Las ecs. (2.41)-(2.43), que nos permiten relacionar los distintos tipos de constantes de equilibrios polipróticos, pueden generalizarse mediante la siguiente expresión

$$ß_n = \pi K^{-1}_{a(N-n+1)} \qquad (2.44)$$

que nos indica que la *constante de formación* de la especie n es igual a la inversa del producto de las *constantes de acidez* de las diferentes reacciones de disociación.

2.6.2 Transformación de constantes de formación en constantes de acidez

Para poder entender la forma en que puede realizarse esta interconversión, desarrollaremos el siguiente ejemplo.

EJEMPLO ■ 2.19

El ácido cítrico es un protolito de naturaleza orgánica que se encuentra frecuentemente en la bebidas que contienen extractos de frutas. Químicamente, está considerado como un ácido tetraprótico que pertenece a un sistema ácido-base compuesto por los siguientes protolitos, H_4A, H_3A^-, H_2A^{2-}, HA^{3-} y A^{4-}, cuyas constantes de formación son las siguientes

$$A^{4-} + H^+ = HA^{3-} \qquad ß_1 = 10^{16} \qquad (1)$$
$$A^{4-} + 2H^+ = H_2A^{2-} \qquad ß_2 = 10^{22,1} \qquad (2)$$
$$A^{4-} + 3H^+ = H_3A^- \qquad ß_3 = 10^{26,5} \qquad (3)$$
$$A^{4-} + 4H^+ = H_4A \qquad ß_4 = 10^{29,5} \qquad (4)$$

A partir de esta información determinar los valores de los distintos pK_a del ácido cítrico.

Para resolver este problema tenemos que considerar las expresiones de K_a de los distintos ácidos, que nos indican lo siguiente,

$$H_4A = H_3A^- + H^+ \qquad K_{a1}$$
$$H_3A^- = H_2A^{2-} + H^+ \qquad K_{a2}$$
$$H_2A^{2-} = HA^{3-} + H^+ \qquad K_{a3}$$
$$HA^{3-} = A^{4-} + H^+ \qquad K_{a4}$$

Ahora bien, si combinamos adecuadamente las reacciones y constantes en (1) - (4), llegamos a lo siguiente.

Ecuación 1. Si consideramos las expresiones de $ß_1$ y K_{a4} llegamos a la siguiente igualdad

$$K_{a4} = ß_1^{-1} = 10^{-16} \qquad y \qquad pK_{a4} = 16$$

Ecuaciones 1 y 2. Sumando estas reacciones llegamos a lo siguiente

$$H_2A^{2-} = HA^{3-} + H^+ \qquad K_{a3}$$
$$K_{a3} = ß_1 ß_2^{-1} = 10^{-6,1} \qquad y \qquad pK_{a3} = 6,1$$

Ecuaciones 2 y 3. Sumando estas reacciones llegamos a la siguiente reacción

$$H_3A^- = H_2A^{2-} + H^+ \qquad K_{a2}$$

$$K_{a2} = ß_2 ß_3^{-1} = 10^{-4,4} \qquad y \qquad pK_{a2} = 4,4$$

Ecuaciones 3 y 4. Sumando estas reacciones tendremos

$$H_4A = H_3A^- + H^+ \qquad K_{a1}$$

y $$K_{a1} = ß_3 ß_4^{-1} \qquad y \qquad pK_{a1} = 3$$

Como conclusión a este ejercicio, podemos decir que para transformar constantes de formación en constante de acidez se puede usar la siguiente expresión

$$K_{an} = ß_{N-n}\, ß_{N-n+1}^{-1}$$

2.6.3 Especies anfóteras o anfolitos

Una especie anfótera o anfolito, que representaremos por anf, es un protolito intermedio de un sistema ácido-base del tipo a-anf-b, donde a es un ácido poliprótico y b, una base poliprótica. A partir de este esquema, al disolverlo en agua, un anfolito se puede comportar como ácido cediendo protones al medio, según indica la reacción

$$\text{anf} = \text{b} + H^+$$

o como base, captando protones, según indica la reacción

$$\text{anf} + H^+ = \text{a}$$

Así, si consideramos las reacciones (2.40), veremos que el sistema H_3PO_4 se compone de las siguientes especies, H_3PO_4-$H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}. De ellas, las formas H_3PO_4 y PO_4^{3-} se comportan, respectivamente, como un ácido y una base mientras que los protolitos $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}, que son las especies intermedias, pueden tomar o ceder protones y se comportan como los anfolitos del sistema, según indican las siguientes reacciones

ácido	$H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$
base	$H_2PO_4^- + H^+ = H_3PO_4$
ácido	$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$
base	$HPO_4^{2-} + H^+ = H_2PO_4^-$

2.6.4 Cálculo de equilibrios con ácidos y bases polipróticos

Como ya sabemos, al disolver un ácido o una base poliprótica en agua, tienen lugar el siguiente conjunto de reacciones

$$H_NA = H_{N-1}A^- + H^+ \qquad K_{a1}$$

$$H_{N-1}A^- = H_{N-2}A^{2-} + H^+ \qquad K_{a2}$$

$$H_{N-(n+1)}A^{-n+1} = H_{N-n}A^{n-} + H^+ \quad K_{an}$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \quad K_w$$

que nos indican que en cualquier disolución en equilibrio de cualquiera de las formas del sistema existirá el siguiente conjunto de especies

Especies en disolución $H_NA, H_{N-1}A^-, H_{N-2}A^{2-}, ..., A^{N-}, H^+, OH^-$

Para determinar el valor de las concentraciones de todas las especies existentes, cuando la disolución alcance el equilibrio, es conveniente plantear el siguiente conjunto de expresiones

a. Balance de masas de cada uno de los protolitos de partida
b. Principio de electroneutralidad
c. Constantes de acidez K_{an} de todos los pares ácido-base posibles
d. Producto iónico del agua, K_w

A partir de estas expresiones podemos formular las ecuaciones del balance de masas, del principio de electroneutralidad y del balance protónico y resolverlas por los procedimientos gráficos o numéricos ya explicados.

Al emplear los diagramas logarítmicos, debemos pensar que estos sistemas son algo más complicados y que no siempre la primera aproximación gráfica es la mejor solución del problema. No obstante, pensamos que la solución de la ecuación del balance protónico mediante los diagramas puede simplificar enormemente tanto la comprensión como la solución de los problemas de equilibrio con ácidos y bases polipróticas. Por ello, serán utilizados en este apartado, siempre que sea posible.

2.6.5 Diagrama logarítmico del sistema H_2A-HA^--A^{2-}

Como hemos visto anteriormente, al disolver el ácido diprótico H_2A en agua, se producen las siguientes reacciones

$$H_2A = HA^- + H^+ \quad K_{a1}$$
$$HA^- = A^{2-} + H^+ \quad K_{a2}$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \quad K_w$$

Por ello, hemos de considerar la existencia del siguiente conjunto de especies

Especies en disolución $H_2A, HA^-, A^{2-}, H^+, OH^-$

Esto, por otra parte, nos indica que el diagrama logarítmico del sistema H_2A, contendrá cinco líneas, tres que corresponden a las distintas especies del sistema en estudio y dos, que representanl sistema disolvente. Además, la presencia de dos pares ácido-base en el sistema H_2A, nos indica la existencia de dos puntos del sistema, cuyas coordenadas determinaremos a continuación.

Puntos del sistema. El diagrama constará de dos puntos del sistema, donde se cumple,

$$[H_2A] = [HA^-] \quad \text{(punto } S_1\text{)} \quad (2.45)$$
$$[HA^-] = [A^{2-}] \quad \text{(punto } S_2\text{)} \quad (2.46)$$

Por tanto, teniendo en cuenta las expresiones de K_{a1} y K_{a2}, llegamos fácilmente a determinar los siguientes valores de las abscisas,

$$pH = pK_{a1} \qquad \text{(punto } S_1\text{)}$$
$$pH = pK_{a2} \qquad \text{(punto } S_2\text{)}$$

Para calcular la ordenada del punto S_1, partamos de la ecuación del balance de masas, que nos indica

$$[H_2A]_{tot} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

Ahora bien, como $pH = pK_{a1}$, podemos suponer que el segundo equilibrio de disociación aún no se ha iniciado y escribir la ecuación anterior de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [H_2A] + [HA^-]$$

y, teniendo en cuenta la ec. (2.45), llegamos a las siguientes expresiones

$$[H_2A] = [HA^-] = \frac{[H_2A]_{tot}}{2}$$

y
$$\log [H_2A] = \log [HA^-] = \log [H_2A]_{tot} - 0,3 \qquad \textbf{(2.47a)}$$

Es decir, el punto S_1 tendrá las siguientes coordenadas $S_1 = S_1(pK_{a1}, \log [H_2A]_{tot}/2)$. Si $pK_{a1} = 5,0$ y $[H_2A]_{tot} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}, las coordenadas de S_1, serán, $S_1 = (5,0, -1,30)$ (Fig. 2.11).

Para hallar la ordenada del segundo punto del sistema S_2 podemos también pensar que, cuando $pH = pK_{a2}$, la primera etapa de disociación se ha completado y escribir la ecuación del balance de masas, de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [HA^-] + [A^{2-}]$$

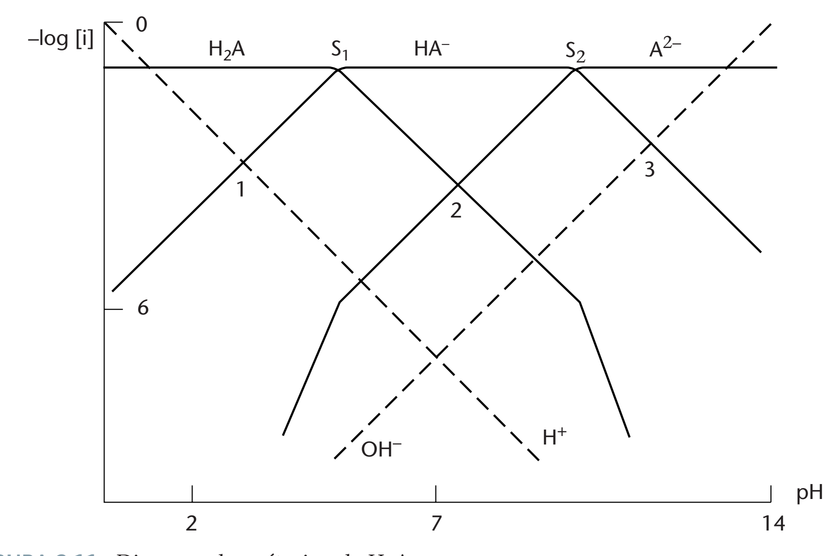


FIGURA 2.11 Diagrama logarítmico de H_2A.

Aplicando ahora la condición (2.46), tendremos

$$[HA^-] = [A^{2-}] = \frac{[H_2A]_{tot}}{2}$$

y $$\log [HA^-] = \log [A^{2-}] = \log [H_2A]_{tot} - 0{,}3 \qquad \textbf{(2.47b)}$$

Es decir, el punto S_2 tendrá las coordenadas $S_2 = (pK_{a2}, \log [H_2A]_{tot} - 0{,}3)$ y, si $pK_{a2} = 10$, $S_2 = (10, -1{,}3)$, Fig. (2.11).

Una vez situados los dos puntos del sistema, vemos que el espacio de pH queda dividido en tres zonas. La más ácida se encuentra a la izquierda del punto S_1, donde predomina la especie H_2A. Después, la zona comprendida entre los puntos S_1 y S_2, donde predomina la especie anfótera HA^- y, finalmente, a la derecha del punto S_2, donde predomina la base diprótica A^{2-}.

Ecuaciones de las líneas. Las líneas H^+ y OH^- que representan el sistema disolvente se dibujarán directamente, ya que sus ecuaciones han sido descritas anteriormente. Por otra parte, las ecuaciones de las demás líneas han sido obtenidas de la siguiente forma:

Línea $[H_2A]$. Partimos de la ecuación del balance de masas, que nos indica,

$$[H_2A]_{tot} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

y dividimos el espacio de pH de la siguiente forma:

1. *Zona* $pH < pK_{a1} - 1$. En esta zona podemos suponer que los equilibrios de disociación del ácido H_2A están poco desplazados y escribir la ecuación anterior de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [H_2A]$$

y $$\log [H_2A]_{tot} = \log [H_2A] = -1 \qquad \textbf{(2.48)}$$

Es decir, antes de llegar al punto S_1, la línea $[H_2A]$ es una paralela al eje de pH, con una ordenada constante igual a $\log [H_2A]_{tot}$.

2. *Zona* $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$. En esta zona se puede considerar que el primer equilibrio de disociación se ha completado mientras que el segundo inicia tenuemente su desplazamiento hacia la derecha. En éstas condiciones podemos suponer que las concentraciones de las especies H_2A y A^{2-} son despreciables y escribir la ecuación del balance de masas de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [HA^-]$$

Aplicando esta igualdad a la expresión de la constante K_{a1}, tendremos

$$K_{a1} = \frac{[H_2A]_{tot}[H^+]}{[H_2A]}$$

Tomando logaritmos y ordenando

$$\log [H_2A] = \log [H_2A]_{tot} + pK_{a1} - pH \qquad \textbf{(2.49)}$$

Y sustituyendo los datos del problema, tendremos

$$\log [H_2A] = 4{,}0 - pH$$

Esta ecuación, que representa una línea recta de pendiente –1, nos indica cómo varía la concentración de la especie H_2A en el intervalo de pH considerado.

3. *Zona* $pH > pK_{a2} + 1$. Cuando llegamos a esta zona podemos considerar que las dos reacciones de disociación del ácido H_2A se han completado y que en disolución predomina la especie resultante A^{2-}. En estas condiciones, la ecuación del balance de masas, podrá escribirse de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [A^{2-}]$$

Aplicando esta condición a la expresión de K_{a2}, tendremos

$$K_{a2} = \frac{[H_2A]_{tot}[H^+]}{[HA^-]}$$

y
$$[HA^-] = \frac{[H_2A]_{tot}[H^+]}{K_{a2}}$$

Sustituyendo ahora en la expresión de K_{a1}, tomando logaritmos, ordenando y reemplazando por los datos del problema, llegamos a la siguiente ecuación

$$\log [H_2A] = pK_{a1} + pK_{a2} + \log [H_2A]_{tot} - 2\ pH \qquad (2.50)$$

y
$$\log [H_2A] = 14{,}0 - 2\ pH$$

Es decir, cuando $pH > pK_{a2}$, la línea $[H_2A]$ es una recta de pendiente –2. La línea $[H_2A]$ completa se representa uniendo los tres tramos mencionados, haciéndolos pasar través del punto S_1, como indica la Fig. 2.11.

Línea $[HA^-]$. En este caso, comenzaremos por la zona del diagrama donde predomina la especie HA^-. Y, posteriormente, nos moveremos hacia las zonas ácida y básica del diagrama.

1. *Zona* $pK_{a1} + 1 < pH < pK_{a2} - 1$. En esta zona, las concentraciones de las especies H_2A y A^{2-} se pueden considerar despreciables y la ecuación del balance de masas, tomará la forma

$$[H_2A]_{tot} = [HA^-]$$

y
$$\log [HA^-] = \log [H_2A]_{tot} = -1 \qquad (2.51)$$

Esta ecuación representa una línea paralela al eje de pH.

2. *Zona* $pH < pK_{a1} - 1$. Nos encontramos a la izquierda del punto S_1, donde podemos considerar que predomina la especie H_2A y escribir la ecuación del balance de masas, de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [H_2A]$$

Aplicando esta condición a la expresión de K_{a1}, tendremos

$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]_{tot}}$$

Tomando logaritmos, ordenando y reemplazando por los datos del problema, llegamos a las siguientes expresiones

$$\log [HA^-] = -pK_{a1} + \log [H_2A]_{tot} + pH$$
y
$$\log [HA^-] = -6{,}0 + pH$$

Es decir, en la zona considerada la línea $[HA^-]$ es una recta de pendiente + 1.

3. *Zona* $pH > pK_{a2} + 1$. Nos encontramos a la derecha del Punto S_2, donde predomina la especie A^{2-}. En estas condiciones, la ecuación del balance de masas, podrá escribirse de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [A^{2-}]$$

Aplicando esta expresión a la expresión de K_{a2}, tendremos

$$K_{a2} = \frac{[H_2A]_{tot}[H^+]}{[HA^-]}$$

Y tomando logaritmos, ordenando y reemplazando,

$$\log [HA^-] = pK_{a2} + \log [H_2A]_{tot} - pH$$
y
$$\log [HA^-] = 9{,}0 - pH \quad \textbf{(2.52)}$$

Es decir, la línea $[HA^-]$ es una recta de pendiente –1. Por tanto, si tenemos en cuenta las ecs. (2.50)-(2.52), la línea del anfolito es una paralela al eje de pH entre los puntos S_1 y S_2 que se transforma en rectas de pendiente ± 1 en las zonas extremas del diagrama.

Línea $[A^{2-}]$. Como en el caso anterior, hemos dividido el espacio de pH de la siguiente forma.

1. *Zona* $pH > pK_{a2} +1$. Comenzamos por la zona más básica del diagrama, donde ya se han completado las dos etapas de disociación y predomina la especie A^{2-}. Esto nos hace pensar que las concentraciones de las especies HA^- y H_2A son despreciables y nos permite escribir la ecuación del balance de masas de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [A^{2-}]$$
y
$$\log [H_2A]_{tot} = \log [A^{2-}] = -1 \quad \textbf{(2.53)}$$

Es decir, la línea $[A^{2-}]$ será una línea paralela al eje de pH, cuya ordenada es igual a $\log [H_2A]_{tot}$.

2. *Zona* $pK_{a1} + 1 < pH < pK_{a2} - 1$. Nos encontramos en la zona de predominio del anfolito HA^-. En esta zona, la ecuación del balance de masas podrá escribirse de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [AH^-]$$

Aplicando esta igualdad a la expresión de K_{a2}, tendremos

$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[H_2A]_{tot}}$$

Tomando logaritmos y ordenando

$$\log [A^{2-}] = -\,pK_{a2} + \log [H_2A]_{tot} + pH \qquad (2.54)$$

y

$$\log [A^{2-}] = -\,11 + pH$$

Es decir, la línea $[A^{2-}]$, es una recta de pendiente +1.

3. *Zona* $pH < pK_{a1}$. Nos encontramos en la zona más ácida del diagrama donde predomina la especie H_2A. En estas condiciones, la ecuación del balance de masas se escribirá de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [H_2A] = 10^{-1}$$

Aplicando esta igualdad a la expresión de K_{a1}, llegamos al siguiente conjunto de ecuaciones,

$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]_{tot}}$$

$$[HA^-] = \frac{K_{a1}[H_2A]_{tot}}{[H^+]}$$

y

$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}[H_2A]_{tot}}$$

Finalmente, tomando logaritmos, ordenando y reemplazando por valores, tendremos

$$\log [A^{2-}] = -\,pK_{a1} - pK_{a2} + \log [H_2A]_{tot} + 2\,pH \qquad (2.55)$$

y

$$\log [A^{2-}] = -\,5\; - 10 - 1 + 2\,pH = -16 + 2\,pH$$

Es decir, la línea $[A^{2-}]$, es una recta de pendiente +2. Las líneas que aparecen en el diagrama han sido obtenidas uniendo los diferentes tramos a través del punto del sistema S_2 (Fig. 2.11).

Se debe señalar, finalmente, que las ecuaciones obtenidas son generales, y pueden extenderse a cualquier disolución de un ácido o una base diprótica o de un anfolito, aplicando los valores de los diferentes pK_a y la concentración total del protolito disuelto. Sin embargo, la rutina nos indica que para obtener la línea que representa cualquier especie en un sistema poliprótico sólo se necesita dibujar, en la zona de predominio del protolito disuelto, una paralela al eje de pH con ordenada igual al logaritmo de la concentración total. Esta línea se va transformando en rectas de pendientes ± 1, ± 2, etc., cuando pasamos por los distintos puntos del sistema.

Una vez representado el diagrama modelo de un ácido diprótico, realizaremos algunos cálculos con sistemas ácido-base, que tienen una gran importancia tanto teórica como práctica.

2.6.6 Sistema ácido carbónico

La bibliografía nos informa que, para explicar el comportamiento ácido-base de este sistema, tenemos que considerar las siguientes reacciones:

$$CO_2(g) + H_2O = CO_2(g,\text{ en agua})$$

$$CO_2(g) + H_2O = H_2CO_3\text{ ac} \qquad pK = 2{,}8$$

$$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+ \qquad pK_{a1} = 6{,}3$$

$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+ \qquad pK_{a2} = 10{,}3$$

$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad pK_w = 14$$

Estas reacciones nos indican que la forma ácida H_2CO_3 surge en fase acuosa por la interacción del CO_2(g) con el disolvente H_2O. Es de señalar que, según nos indica la segunda reacción, la cantidad de H_2CO_3 formado es la milésima parte del CO_2 que existe después del proceso de disolución de la especie CO_2(g).

Así, una vez formada, la especie H_2CO_3 participará en las reacciones ácido-base descritas y, por ello, existirán siempre en el sistema las siguientes especies protolíticas.

Especies en disolución $\quad H_2CO_3$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+, OH^-

cuyas concentraciones cumplirán con las siguientes relaciones

Balance de masas $\quad [C]_{tot} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

Constantes de acidez

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$K_w = [OH^-][H^+]$$

siendo $[C]_{tot}$, la concentración total de cualquiera de los diferentes protolitos del sistema. A partir de esta información, y teniendo en cuenta las ecs. (2.47) a (2.55), hemos construido el diagrama de la Fig. 2.12.

EJEMPLO ■ 2.20

Calcular las concentraciones de las especies existentes en una disolución de H_2CO_3, 10^{-2} mol · dm^{-3}.
Datos: $[C]_{tot} = [H_2CO_3]_{tot} = 10^{-2}$; $pK_{a1} = 6{,}3$; $pK_{a2} = 10{,}3$.

Partimos de la ecuación del principio de electroneutralidad que nos indica

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}]$$

Esta ecuación que sólo contiene términos que representan especies protolíticas, puede utilizarse directamente en el cálculo del pH. Ahora bien, en el diagrama nos encontramos a la izquierda del punto S_1, en la zona de predominio de la especie de partida, H_2CO_3. En esta zona, veremos fácilmente que,

$$[HCO_3^-] > [OH^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

y la ecuación del principio de electroneutralidad se transformará en

$$[H^+] = [HCO_3^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer,

$$pH = 4{,}3 \qquad [H^+] = 10^{-4{,}3}$$

Las concentraciones de las demás especies, se calcularán como sigue

$$[HCO_3^-] = [H^+] = 10^{-4{,}3} \qquad [OH^-] = 10^{-9{,}7}$$

$$[CO_3^{2-}] = 10^{-10} \qquad ([H_2CO_3] = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3})$$

EJEMPLO ■ 2.21

Calcular las concentraciones de todas las especies existentes en una disolución de $NaHCO_3$, 10^{-2} mol · dm^{-3}.

Al estudiar este sistema consideramos los mismos datos y especies protolíticas que en el problema anterior y utilizaremos por ello, el diagrama de la Fig. 2.12.

La introducción del ion Na^+ en la disolución, por otra parte, nos permitirá escribir las siguientes expresiones

Balance de masas $\quad [C]_{tot} = [NaHCO_3]_{tot} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

$[C]_{tot} = C_{Na^+} = [Na^+]$

Principio de electroneutralidad $\quad [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}]$

Si ahora eliminamos el término $[Na^+]$, sustituyéndolo por la expresión de $[C]_{tot}$, llegamos a la siguiente ecuación

Balance protónico $\quad [H_2CO_3] + [H^+] = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$

que puede ser utilizada directamente en la determinación de la concentración libre del ion H^+. Ahora bien, en el diagrama nos encontramos entre los puntos S_1 y S_2, en la zona de predominio de la especie anfótera HCO_3^-. En esta zona, podemos ver fácilmente que

$$[H_2CO_3] >> [H^+] \quad y \quad [CO_3^{2-}] >> [OH^-]$$

En estas condiciones, la ecuación del balance protónico se transformará en

$$[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$$

Esta igualdad se cumple en el punto 2 del diagrama, donde podemos leer

pH = 8,3 $\quad [H^+] = 10^{-8{,}3} \qquad [OH^-] = 10^{-5{,}7}$

$[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] = 10^{-4} \qquad [HCO_3^-] = 10^{-2}$

$[Na^+] = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$

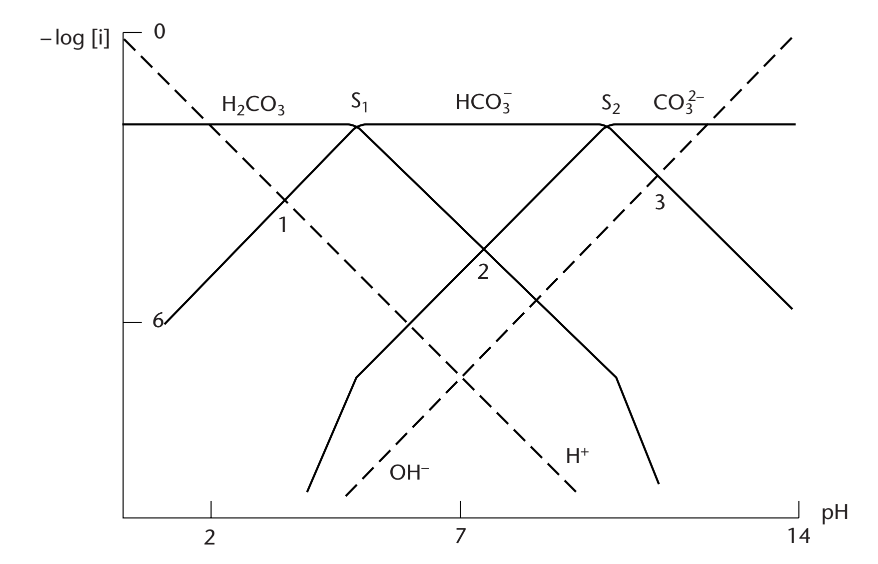


FIGURA 2.12 Diagrama logarítmico del sistema ácido carbónico.

EJEMPLO ■ 2.22

Calcular las concentraciones de todas las especies existentes en una disolución de Na_2CO_3, $[C]_{tot} = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}.

En este caso existen en disolución las mismas especies que en el problema anterior y las relaciones entre sus concentraciones en el equilibrio pueden expresarse de la siguiente forma

Balance de masas $[C]_{tot} = [Na_2CO_3]_{tot} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 10^{-2}$

$$C_{Na^+} = 2\,[C]_{tot} = [Na^+]$$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}]$

Y, sustituyendo en esta expresión el término $[Na^+]$ por $2\,[C]_{tot}$, tendremos

Balance protónico $2\,[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [H^+] = [OH^-]$

Ahora bien, en el diagrama de la Fig. 2.12, nos encontramos a la derecha del punto S_2, en la zona de predominio del protolito de partida CO_3^{2-}. En esta zona vemos fácilmente que las concentraciones de las especies H_2CO_3 y H^+ son despreciables y la ecuación del balance protónico se transformará en

$$[HCO_3^-] = [OH^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 3 del diagrama, donde podemos leer

pH = 11,3 $[H^+] = 10^{-11,3}$ $[OH^-] = [HCO_3^-] = 10^{-2,9}$

$[H_2CO_3] = 10^{-8,3}$ $[CO_3^{2-}] = 10^{-2}$

$[Na^+] = 2 \cdot 10^{-2}$ mol · dm^{-3}

Estos resultados se pueden considerar como una primera aproximación al problema. No obstante, se observa en el diagrama, que en las proximidades del punto 3, la separación entre las líneas $[HCO_3^-]$ y $[CO_3^{2-}]$ es pequeña, lo que indica que las concentraciones de ambas especies han de ser del mismo

orden de magnitud. Ello nos sugiere que debemos refinar los resultados preliminares.

Así, teniendo en cuenta la ecuación del balance de masas, podremos escribir

$$[CO_3^{2-}]_{tot} = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

y

$$[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]_{tot} - [HCO_3^-] = [C]_{tot} - [OH^-]$$

si en esta igualdad sustituimos $[C]_{tot}$ y $[OH^-]$ por sus valores (que han sido calculados en la primera parte del problema), llegamos al siguiente valor

$$[CO_3^{2-}] = 10^{-2} - 10^{-2,7} = 10^{-2,05} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Este resultado, que no es muy diferente al propuesto en la primera aproximación, se ajusta más al valor real de la concentración libre de ion CO_3^{2-} en el equilibrio.

2.6.7 Sistema sulfuro de hidrógeno

El comportamiento de este sistema ácido-base puede ser representado por el siguiente conjunto de reacciones

$$H_2S(g) = H_2S \text{ ac} \qquad pK_p = 1$$

$$H_2S = HS^- + H^+ \qquad pK_{a1} = 7$$

$$HS^- = S^{2-} + H^+ \qquad pK_{a2} = 13$$

que nos indican que la forma $H_2S(g)$ se disuelve en agua, para formar la especie soluble H_2S ac. Una vez en disolución, esta especie experimenta dos reacciones consecutivas de disociación, en las que se forman los aniones HS^- y S^{2-}.

En estas condiciones, podremos decir que en una disolución preparada a partir de cualquiera de los protolitos componentes de este sistema existirán las siguientes especies

Especies en disolución $\qquad H_2S, HS^-, S^{2-}, H^+, OH^-$

Por otra parte, si tenemos en cuenta la constante de equilibrio de la reacción de disolución en agua de la especie $H_2S(g)$, podremos escribir

$$[H_2S \text{ ac}] = K_p \cdot p_{H_2S(g)}$$

Ahora bien, si burbujeamos el gas de una forma continua sobre la disolución, llegaremos a un momento en que $p_{H_2S(g)} = 1$ atm. Entonces,

$$[H_2S] = K_p = 10^{-1}$$

Esto quiere decir que la concentración de H_2S en una disolución acuosa saturada de $H_2S(g)$ es aproximadamente igual a 10^{-1} mol · dm^{-3}.

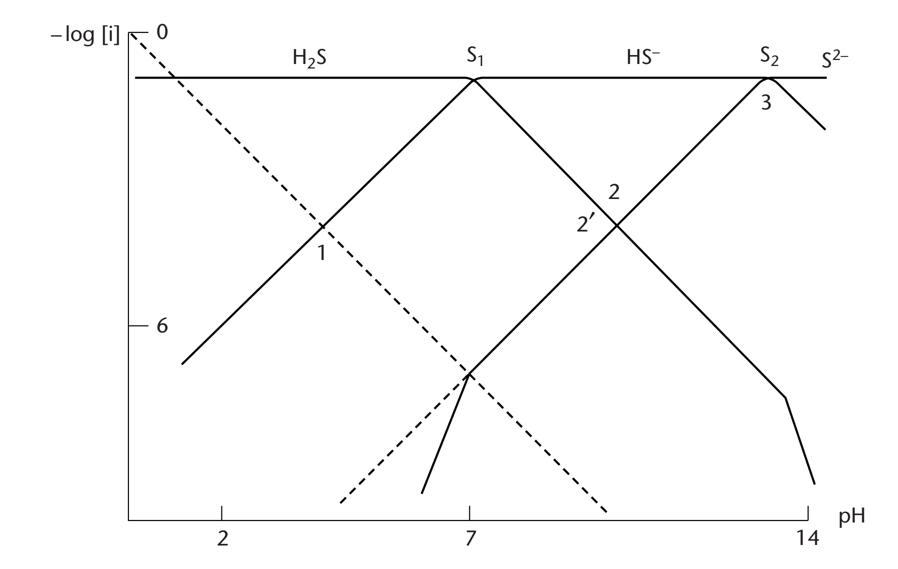


FIGURA 2.13 Diagrama logarítmico del sistema H_2S.

Para realizar algunos cálculos de equilibrio con disoluciones modelo de diferentes protolitos de este sistema, representaremos primeramente el diagrama logarítmico de la Fig. 2.13, que ha sido obtenido utilizando el siguiente conjunto de ecuaciones

Puntos del sistema: S_1 = (7, –1,3), S_2 = (13, –1,3)

línea $[H_2S]$	pH < 6	$\log [H_2S] = -1$
	8 < pH <12	$\log [H_2S] = 6 - pH$
	pH >13	$\log [H_2S] = 19 - 2\,pH$
línea $[HS^-]$	pH < 6	$\log [HS^-] = -8 + pH$
	8 < pH < 12	$\log [HS^-] = -1$
	pH > 13	$\log [HS^-] = 12 - pH$
línea $[S^{2-}]$	pH < 6	$\log [S^{2-}] = -21 + 2\,pH$
	8 < pH < 12	$\log [S^{2-}] = -14 + pH$
	pH > 13	$\log [S^{2-}] = -1$

EJEMPLO ■ 2.23

Calcular las concentraciones de todas las especies existentes en una disolución de H_2S, 10^{-1} mol · dm^{-3}.
Datos: $[S]_{tot} = [H_2S]_{tot} = 10^{-1}$; $pK_{a1} = 7$; $pK_{a2} = 13$.

Para calcular gráficamente el pH de la disolución problema, partimos de las siguientes expresiones

Balance de masas $[S]_{tot} = [H_2S]_{tot} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = 10^{-1}$

Principio de electroneutralidad $[H^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2\,[S^{2-}]$

Esta ecuación sólo contiene términos de concentración que pertenecen a las especies protolíticas que figuran en el diagrama y puede ser utilizada en el cálculo directo del pH. Ahora bien, en el diagrama de la Fig. 2.13 nos encontramos a la izquierda del punto S_1, donde predomina la especie H_2S. En esta zona se puede suponer que

$$[HS^-] \gg [OH^-] + 2\,[S^{2-}]$$

y escribir la ecuación del principio de electroneutralidad de la siguiente forma

$$[H^+] = [HS^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer,

	pH = 4	$[H^+] = [HS^-] = 10^{-4}$	$[OH^-] = 10^{-10}$
y		$[S^{2-}] \ll 10^{-10}$	$[H_2S] = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$

Calcular las concentraciones de todas las especies existentes en una disolución de NaHS, 10^{-1} mol · dm^{-3}.

EJEMPLO ■ 2.24

Al disolver NaHS(s) en agua se forman las mismas especies protolíticas que en el caso anterior y además ion Na^+. En estas condiciones, podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución	Na^+, H_2S, HS^-, S^{2-}, H^+, OH^-
Balance de masas	$[S]_{tot} = C_{NaHS} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = 10^{-1}$
	$C_{NaHS} = C_{Na^+} = [Na^+]$
Principio de electroneutralidad	$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2\,[S^{2-}]$

Sustituyendo el término $[Na^+] = C_{NaHS}$, llegamos a la siguiente expresión

Balance protónico $\quad [H_2S] + [H^+] = [OH^-] + [S^{2-}]$

Para calcular el valor de la concentración de ion H^+ cuando se alcanza el equilibrio, tenemos que considerar que nos encontramos entre los puntos S_1 y S_2 del diagrama, donde $[H_2S] \gg [H^+]$. En estas condiciones, la ecuación del balance protónico se transformará en

$$[H_2S] = [OH^-] + [S^{2-}]$$

También vemos en el diagrama que las líneas $[OH^-]$ y $[S^{2-}]$ son prácticamente coincidentes. Ello nos hace suponer que las concentraciones de ambas especies son prácticamente iguales y nos permite aproximar la ecuación del balance protónico de la siguiente forma

$$[H_2S] = 2\,[S^{2-}]$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log [H_2S] - \log [S^{2-}] = \log 2 = 0,3$$

Esta ecuación nos indica que el pH de la disolución en el equilibrio es el valor de la abscisa del punto del diagrama donde las líneas $[H_2S]$ y $[S^{2-}]$ difieren en 0,3 unidades logarítmicas (punto 2'). En este punto podemos leer

pH = 9,8	$[H^+] = 10^{-9,8}$	$[OH^-] = 10^{-4,2}$
	$[H_2S] = 10^{-3,9}$	$[S^{2-}] = 10^{-4,2}$
	$[HS^-] = 10^{-1}$	$[Na^+] = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$

2.6.8 Sistema ácido fosfórico

La bibliografía indica que al disolver cualquier protolito de este sistema tienen lugar las siguientes reacciones

$$
\begin{aligned}
H_3PO_4 &= H_2PO_4^- + H^+ \qquad & pK_{a1} &= 2{,}1 \\
H_2PO_4^- &= HPO_4^{2-} + H^+ \qquad & pK_{a2} &= 7{,}3 \\
HPO_4^{2-} &= PO_4^{3-} + H^+ \qquad & pK_{a3} &= 12{,}3 \\
H_2O &= OH^- + H^+ \qquad & pK_w &= 14
\end{aligned}
$$

que nos indican que en una disolución acuosa de cualquiera de los protolitos del sistema existirán las siguientes especies

Especies en disolución $\quad H_3PO_4$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, H^+ y OH^-

Además, pueden existir especies del tipo Na^+, K^+, etc., que suelen acompañar como contraión a las formas anfóteras $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}.

Desde esta perspectiva, las concentraciones de las distintas especies del sistema están relacionadas de la siguiente forma

$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Por otra parte, la ecuación del balance de masas nos indica

Balance de masas $\quad C_P = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

Si ahora sacamos factor común el término $[H_3PO_4]$, tendremos

$$C_P = [H_3PO_4]\left(1 + \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} + \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} + \frac{[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}\right)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta las expresiones de las distintas constantes de acidez, llegamos a la siguiente expresión

$$C_P = [H_3PO_4](1 + K_{a1}\,[H^+]^{-1} + K_{a1}K_{a2}\,[H^+]^{-2} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}\,[H^+]^{-3}) \qquad (2.56)$$

Esta expresión, que es fácil de simplificar, nos permitirá obtener ecuaciones muy sencillas de las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio que nos facilitarán la representación del diagrama logarítmico.

Diagrama logarítmico. El diagrama que se muestra en la Fig. 2.14 contiene 4 líneas que representan los distintos protolitos y tres *puntos del sistema*, además de las líneas H^+ y OH^-, pertenecientes al disolvente H_2O.

Puntos del sistema. Como ya hemos dicho, en el diagrama existen 3 *puntos del sistema*, que separan las zonas de predominio de los distintos protolitos. Sus coordenadas son las siguientes

$$S_1 = pK_{a1}, \quad \log C_P - 0{,}3$$
$$S_2 = pK_{a2}, \quad \log C_P - 0{,}3$$
$$S_3 = pK_{a3}, \quad \log C_P - 0{,}3$$

Si ahora consideramos que $C_P = 10^{-1}$ mol · dm^{-3} y tenemos en cuenta los distintos valores de pK_a, definiremos los siguientes puntos, S_1= (2,1, –1,3), que delimita la zona de predominio de la especie H_3PO_4, S_2 = (7,3, –1,3) que divide el espacio de pH en dos zonas en las que sucesivamente predominan las especies $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} y S_3 = (12,3, –1,3), a la derecha del cual predomina la base triprótica PO_4^{3-}.

Ecuaciones de las líneas. A partir de ahora, obtendremos las ecuaciones de las distintas líneas del diagrama utilizando la ec. (2.56).

Línea $[H_3PO_4]$: Según indica la ec. (2.56), la concentración de la especie H_3PO_4 puede expresarse de la siguiente forma

$$[H_3PO_4] = \frac{C_P}{F} \tag{2.57}$$

siendo

$$F = 1 + K_{a1}[H^+]^{-1} + K_{a1}K_{a2}[H^+]^{-2} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+]^{-3} \tag{2.58}$$

Tomando logaritmos llegamos a la siguiente expresión

$$\log\,[H_3PO_4] = \log\,C_P - \log\,F \tag{2.59}$$

que representa la ecuación general de la línea a lo largo de todo el intervalo de pH. Para dibujar esta línea, dividiremos el espacio de pH de la siguiente forma:

1. *Zona* pH < pK_{a1}. Nos encontramos en la zona más ácida del diagrama, a la izquierda del punto S_1. En esta zona, la expresión F es aproximadamente igual a 1 y la ec. (2.59) se transformará en

$$\log\,[H_3PO_4] = \log\,C_P = -1 \tag{2.60}$$

Es decir, la línea $[H_3PO_4]$ es una paralela al eje de pH con un valor de ordenada igual a $\log C_P$.

2. *Zona* $pK_{a1} + 1 < pH < pK_{a2} - 1$. Nos encontramos en la zona de predominio de la especie $H_2PO_4^-$. Por otra parte, si consideramos la ec. (2.58), veremos que

el término K_{a1} $[H^+]^{-1}$ es dominante en las condiciones de pH elegidas. Esto nos permite escribir la ec. (2.59) de la siguiente forma

$$\log [H_3PO_4] = \log C_P + pK_{a1} - pH \qquad (2.61)$$

y sustituyendo,

$$\log [H_3PO_4] = 1{,}1 - pH$$

Es decir, la línea $[H_3PO_4]$ es una recta de pendiente –1.

3. *Zona* $pK_{a2} + 1 < pH < pK_{a3} - 1$. Nos encontramos en la zona de predominio de la especie HPO_4^{2-}. En esta zona la ec. (2.58) podrá escribirse de la siguiente forma

$$F = K_{a1}K_{a2}[H^+]^{-2}$$

y la ecuación (2.59) se transformará en

$$\log [H_3PO_4] = \log C_p + pK_{a1} + pK_{a2} - 2\ pH \qquad (2.62)$$

Reemplazando por los datos del problema, tendremos

$$\log [H_3PO_4] = 8{,}4 - 2\ pH$$

Es decir, la línea $[H_3PO_4]$ es una recta de pendiente –2.

4. *Zona* $pH > pK_{a3} + 1$. Nos encontramos en la zona más básica del diagrama donde predomina la especie PO_4^{3-}. En esta zona, la ec. (2.58) podrá escribirse de la siguiente forma

$$F = K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+]^{-3}$$

y la ec. (2.59) se transformará en

$$\log [H_3PO_4] = \log C_p + pK_{a1} + pK_{a2} + pK_{a3} - 3\ pH \qquad (2.63)$$

y

$$\log [H_3PO_4] = 20{,}6 - 3\ pH$$

Es decir, la línea $[H_3PO_4]$ es una recta de pendiente – 3, que se encuentra en la zona más básica del diagrama (Fig. 2.14).

Línea $[H_2PO_4^-]$. Partiendo de la expresión de K_{a1}, podremos escribir

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_{a1}[H_3PO_4]}{[H^+]}$$

y, teniendo en cuenta la ec. (2.59), llegamos a la siguiente expresión

$$\log [H_2PO_4^-] = \log C_p - pK_{a1} + pH - \log F \qquad (2.64)$$

Esta expresión representa la ecuación general de la línea $[H_2PO_4^-]$ que, como anteriormente, particularizaremos para las diferentes zonas del diagrama. Así,

teniendo en cuenta la variación de la función F con el pH, podemos llegar a las siguientes expresiones

$pH < 1{,}1$	$\log [H_2PO_4^-] = -3{,}1 + pH$
$3{,}1 < pH < 6{,}3$	$\log [H_2PO_4^-] = -1$
$8{,}3 < pH < 11{,}3$	$\log [H_2PO_4^-] = 6{,}2 - pH$
$pH > 13{,}3$	$\log [H_2PO_4^-] = 18{,}5 - 2\ pH$

Estas ecuaciones nos indican que, en la zona de predominio del anfolito $H_2PO_4^-$, la concentración de esta especie se mantiene prácticamente constante. A partir de esta zona, la línea va cambiando de pendiente cada vez que llega a la altura de los distintos puntos del sistema, indicando de esta forma que se van completando los diferentes pasos de disociación del ácido o de protonación de la base.

Línea $[HPO_4^{2-}]$. Teniendo en cuenta las expresiones de K_{a1}, K_{a2} y la ec. (2.58), llegamos a la siguiente igualdad

$$[HPO_4^{2-}] = K_{a1}K_{a2}C_P/[H^+]^2F$$

y
$$\log [HPO_4^{2-}] = \log C_P - pK_{a1} - pK_{a2} + 2pH - \log F \qquad (2.65)$$

Esta expresión representa la ecuación general de la línea $[HPO_4^{2-}]$, que de acuerdo con los valores de F, puede ser desarrollada de la siguiente forma

$pH < 1{,}1$	$\log [HPO_4^{2-}] = -10{,}4 + 2\ pH$
$3{,}1 < pH < 6{,}3$	$\log [HPO_4^{2-}] = -8{,}3 + pH$
$8{,}3 < pH < 11{,}3$	$\log [HPO_4^{2-}] = -1$
$pH > 13{,}3$	$\log [HPO_4^{2-}] = -11{,}3 - pH$

Línea $[PO_4^{3-}]$. Teniendo en cuenta las expresiones de las distintas constantes de acidez y la ec. (2.58), llegamos a la siguiente igualdad

$$\log [PO_4^{3-}] = \log C_P - (pK_{a1} + pK_{a2} + pK_{a3}) + 3\ pH - \log F \qquad (2.66)$$

que representa la ecuación general de la línea $[PO_4^{3-}]$. Finalmente, a partir de los distintos valores de F, obtendremos las siguientes expresiones

$pH < 1{,}1$	$\log [PO_4^{3-}] = -22{,}7 + 3\ pH$
$3{,}1 < pH < 6{,}3$	$\log [PO_4^{3-}] = -20{,}6 + 2\ pH$
$8{,}3 < pH < 11{,}3$	$\log [PO_4^{3-}] = -13{,}3 + pH$
$pH > 13{,}3$	$\log [PO_4^{3-}] = -1$

Estas ecuaciones nos indican que la línea $[PO_4^{3-}]$ tiene una ordenada constante, que se representa por una línea que se mantiene prácticamente paralela al eje de pH en las zona más básica del diagrama. Una vez pasado el punto S_3, se transforma en una recta cuya pendiente va aumentando a medida que se completan las diferentes etapas de protonación (Fig. 2.14). En esta figura no se han incluido las líneas de pendiente ±3, ya que abarcan unas zonas de concentración tan bajas que son innecesarias en la mayoría de los cálculos.

Una vez dibujado el diagrama logarítmico, realizaremos algunos cálculos con disoluciones de los diferentes protolitos del sistema.

EJEMPLO ■ 2.25

Calcular las concentraciones de las especies existentes en una disolución de H_3PO_4, 10^{-1} mol · dm^{-3}.
Datos: $C_P = [H_3PO_4]_{tot} = 10^{-1}$; $pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,3$; $pK_{a3} = 12,3$.

Teniendo en cuenta el conjunto de reacciones de disociación de la forma ácida H_3PO_4 escritas anteriormente, podemos considerar las siguientes expresiones

Especies en disolución H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, H^+, OH^-

Balance de masas $C_P = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

Principio de electroneutralidad $[H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}] + 3\,[PO_4^{3-}]$

Esta última expresión, que sólo contiene términos que representan especies protolíticas, puede ser utilizada directamente en el cálculo del pH. Ahora bien, en el diagrama de la Fig. 2.14 nos encontramos a la izquierda del punto S_1, en la zona en que predomina la especie H_3PO_4. En esta zona podemos considerar que las concentraciones de las especies OH^-, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} son despreciables y escribir la ecuación del principio de electroneutralidad de la siguiente forma

$$[H^+] = [H_2PO_4^-]$$

Esta condición se cumple en el punto 1 del diagrama, donde podemos leer

pH = 1,6 $[H^+] = [H_2PO_4^-] = 10^{-1,6}$
$[OH^-] = 10^{-12,4}$ $[HPO_4^{2-}] = 10^{-7,2}$
$[PO_4^{3-}] < 10^{-12}$ $[H_3PO_4] = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}

Finalmente, como en el punto de equilibrio las líneas $[H_3PO_4]$ y $[H_2PO_4^-]$ están próximas entre sí, sería prudente hacer un refinamiento numérico de estos resultados, aprovechando la información que nos proporciona el diagrama logarítmico. Para ello, partiremos de la expresión de K_{a1}, que nos indica

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

Ahora bien, en el diagrama de la Fig. 2.14, nos encontramos en el punto 1, donde se cumple que $[H^+] = [H_2PO_4^-]$. Además, las concentraciones de las especies HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} son muy pequeñas. En estas condiciones, la ecuación del balance de masas nos indica

$$[H_3PO_4] = C_P - [H_2PO_4^-] - [HPO_4^{2-}] - [PO_4^{3-}] = C_p - [H_2PO_4^-] = C_p - [H^+]$$

y la expresión de K_{a1} podrá escribirse de la siguiente forma

$$K_{a1} = [H^+]^2 / (C_P - [H^+])$$

y $$[H^+]^2 + 10^{-2,1}\,[H^+] - 10^{-3,1} = 0$$

La resolución de esta ecuación nos proporciona los siguientes valores

$$[H^+] = [H_2PO_4^-] = 10^{-1,6} \quad \text{y} \quad pH = 1,6$$

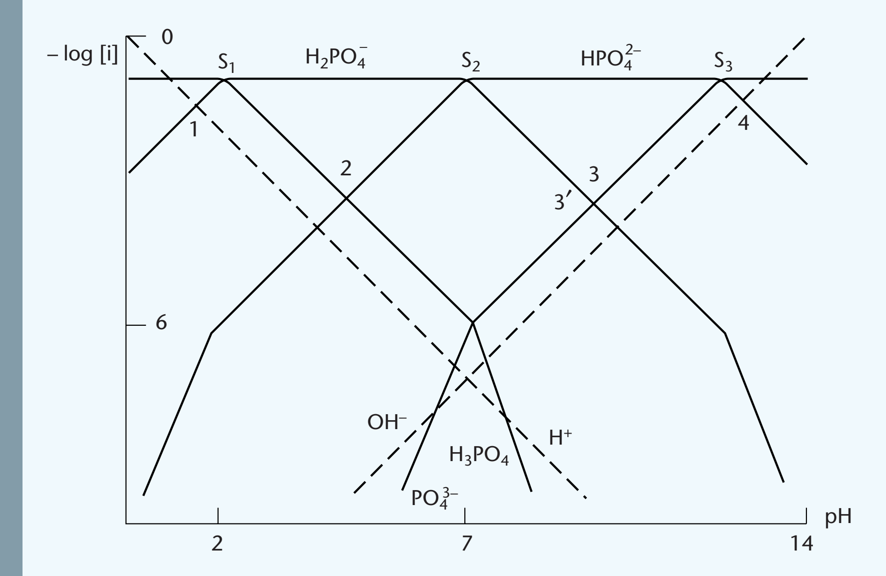


FIGURA 2.14 Diagrama logarítmico del sistema ácido fosfórico.

Y, a partir de las ecuaciones del balance de masas,

$$[H_3PO_4] = C_P - [H_2PO_4^-] = 10^{-1,12} = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Estos resultados, aunque son bastante parecidos a los obtenidos en la primera aproximación gráfica, representan una mejor aproximación a los valores de las concentraciones que realmente tienen las distintas especies.

EJEMPLO ■ 2.26

Calcular las concentraciones de las especies existentes en una disolución de NaH_2PO_4, 10^{-1} mol · dm^{-3}.

En este caso, cuando la disolución alcance el equilibrio existirán las siguientes especies

Especies en disolución Na^+, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, H^+, OH^-

cuyas concentraciones están relacionadas de la siguiente forma

Balance de masas $C_P = [NaH_2PO_4]_{tot}$

$$= [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 10^{-1}$$

$$[NaH_2PO_4]_{tot} = C_{Na^+} = [Na^+]$$

Principio de electroneutralidad

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}] + 3\,[PO_4^{3-}]$$

Si ahora eliminamos el término $[Na^+]$, sustituyéndolo por la expresión de $[NaH_2PO_4]_{tot}$, tendremos

Balance protónico $[H_3PO_4] + [H^+] = [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2\,[PO_4^{3-}]$

Para calcular la concentración de ion H^+, debemos considerar que en el diagrama de la Fig. (2.14) nos encontramos entre los puntos S_1 y S_2, en la zona de predominio del protolito de partida $H_2PO_4^-$. En esta zona podemos ver fácilmente que,

$$[HPO_4^{2-}] > [OH^-] + 2\,[PO_4^{3-}]$$

En estas condiciones, la ecuación del balance protónico se transformará en

$$[H^+] + [H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}]$$

Para resolver esta ecuación podemos utilizar indistintamente la *corrección* Δ o el cálculo numérico. Si elegimos este último método, partiremos de la siguiente expresión

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]^2}{[H_3PO_4]}$$

Sustituyendo en esta ecuación el término $[HPO_4^{2-}]$ según indica la ecuación del balance protónico y teniendo en cuenta que $[H_3PO_4] = K_{a1}^{-1}\ C_P\ [H^+]$, llegamos a la siguiente expresión

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a2}C_p}{1 + C_pK_{a1}^{-1}}$$

Y, reemplazando por valores y resolviendo la ecuación, tendremos finalmente:

$$[H^+] = 10^{-4,7}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 4,7$$

A partir de este valor, las concentraciones de las distintas especies se determinarán por lectura directa en el diagrama como indicamos a continuación,

pH = 4,7	$[H^+] = 10^{-4,7}$	$[OH^-] = 10^{-9,3}$
	$[H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}] = 10^{-3,6}$	$[PO_4^{3-}] = 10^{-9,4}$
	$[H_2PO_4^-] = 10^{-1}$	$[Na^+] = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}

EJEMPLO ■ 2.27

Calcular las concentraciones de todas las especies existentes en una disolución de Na_2HPO_4, 10^{-1} mol · dm^{-3}.

Como en la disolución en equilibrio existirán las mismas especies que en el caso anterior, podremos escribir las siguientes expresiones

Balance de masas

$$C_P = [Na_2HPO_4]_{tot} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

$$2\,[Na_2HPO_4]_{tot} = C_{Na} = [Na^+]$$

Principio de electroneutralidad

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}] + 3\,[PO_4^{3-}]$$

Si ahora sustituimos el término $[Na^+]$ por la expresión de 2 $[Na_2HPO_4]_{tot}$, tendremos

Balance protónico $2\,[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [H^+] = [OH^-] + [PO_4^{3-}]$

En el diagrama nos encontramos entre los puntos S_2 y S_3, en la zona de predominio de la especie anfótera HPO_4^{2-}. Es evidente que en esta zona las líneas que representan las especies PO_4^{3-} y OH^- se encuentran muy próximas entre sí y que el cálculo de las concentraciones en equilibrio no podrá hacerse leyendo directamente del diagrama logarítmico. En este caso, resolveremos el problema mediante la *corrección* Δ.

Así, si en una primera aproximación consideramos que estamos situados en la zona de predominio del protolito de partida HPO_4^{2-}. En esta zona del diagrama podemos considerar que,

$$[H_2PO_4^-] > 2\,[H_3PO_4] + [H^+]$$
$$[PO_4^{3-}] > [OH^-]$$

y escribir la ecuación del balance protónico de la siguiente forma

$$[H_2PO_4^-] = [PO_4^{3-}]$$

Esta condición se cumple en el punto 3 del diagrama, donde podemos leer,

$pH = 9{,}8$ $\quad [H^+] = 10^{-9,8}$ $\quad [OH^-] = 10^{-4,2}$

$[H_2PO_4^-] = [PO_4^{3-}] = 10^{-3,6}$ $\quad [H_3PO_4] < 10^{-12}$

$[HPO_4^{2-}] = 10^{-1}$ $\quad [Na^+] = 2 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$

Estos resultados indican que la diferencia entre las concentraciones de las especies PO_4^{3-} y OH^- es pequeña, lo que nos hace pensar en la necesidad de refinarlos. Así, si volvemos a la formulación inicial de la ecuación del balance protónico y eliminamos solamente aquellos términos que son despreciables, podemos escribir

$$[H_2PO_4^-] = [PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

Para resolver esta ecuación gráficamente, consideraremos los resultados anteriores como primera la aproximación al problema. Es decir, en el diagrama, nos encontramos en el entorno del punto 3. Ahora bien, como según la ecuación anterior, $[H_2PO_4^-] > [PO_4^{3-}]$, nos habremos desplazado ligeramente a la izquierda hasta el punto 3', donde la línea $[H_2PO_4^-]$ está por encima de la línea $[PO_4^{3-}]$. En estas condiciones

$$pH = pH_3 - \Delta = 9{,}8 - \Delta$$

Ahora bien, como el diagrama indica que la separación entre las líneas $[PO_4^{3-}]$ y $[OH^-]$ es d = 0,65, podremos utilizar la ec. (2,31), que nos indica que $\Delta = 0{,}04$ y

$$pH = 9{,}8 - 0{,}04 = 9{,}76.$$

Las concentraciones de las demás especies se calcularán como sigue,

$[H^+] = 10^{-9,76}$ $\quad [OH^-] = 10^{-4,24}$

$[H_2PO_4^-] = [PO_4^{3-}] = 10^{-3,6}$ $\quad [H_3PO_4] < 10^{-12}$

$[HPO_4^{2-}] = 10^{-1}$ $\quad [Na^+] = 2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$

EJEMPLO ■ 2.28 **Calcular el pH y las concentraciones de todas las especies existentes en una disolución de Na_3PO_4, 10^{-1} mol · dm^{-3}.**

Como las especies en el equilibrio son las mismas que en el caso anterior, partimos del siguiente conjunto de expresiones

Balance de masas $C_P = [Na_3PO_4]_{tot} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

$3\,[Na_3PO_4]_{tot} = C_{Na^+} = [Na^+]$

Principio de electroneutralidad

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}] + 3\,[PO_4^{3-}]$$

Sustituyendo el término $[Na^+]$ por la expresión $3\,C_P$, llegamos a la siguiente expresión

Balance protónico $3\,[H_3PO_4] + 2\,[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [H^+] = [OH^-]$

Ahora bien, en el diagrama nos encontramos a la derecha del punto S_3, donde las líneas representativas de las especies HPO_4^{2-}, OH^- y PO_4^{3-} están muy próximas entre sí. Esto nos indica que las concentraciones de dichas especies serán del mismo orden de magnitud y nos hace pensar en la dificultad de resolver el problema mediante cálculo directo con el diagrama logarítmico. De todas formas, el diagrama nos indica que en la zona en torno al punto 4, podemos considerar que las concentraciones de las especies H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ y H^+ son muy pequeñas. Por ello, podemos suponer que,

$$3\,[H_3PO_4] + 2\,[H_2PO_4^-] + [H^+] < [HPO_4^{2-}].$$

y escribir la ecuación del balance protónico de la siguiente forma

$$[HPO_4^{2-}] = [OH^-]$$

Por otra parte, la ecuación del balance de masas tomará la siguiente forma

$$C_P = [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Para determinar las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio, partimos de la expresión de K_{a3}, que en este caso, tomará la siguiente forma

$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$= \frac{(C_p - [HPO_4^{2-}])[H^+]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Y, reemplazando por los datos del problema, tendremos las siguientes ecuaciones

$$10^{-12,3} = \frac{(C_p - [OH^-])[H^+]}{[OH^-]} = \frac{(10^{-1} - 10^{-14}[H^+]^{-1})[H^+]}{10^{-14}[H^+]^{-1}}$$

Haciendo operaciones y ordenando llegamos a la siguiente ecuación

$$10^{-1}\,[H^+]^2 - 10^{-14}\,[H^+] - 10^{-26,3} = 0$$

cuya resolución nos proporciona los siguientes valores

$$[H^+] = 10^{-12,55} \qquad pH = 12,55$$

Las concentraciones de las especies HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} se calcularán de la siguiente forma

$$[OH^-] = [HPO_4^{2-}] = 10^{-1,45} = 3,55 \cdot 10^{-2}$$

$$[PO_4^{3-}] = C_P - [HPO_4^{2-}] = 10^{-1} - 10^{-1,45} = 0,064 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

mientras que los valores correspondientes a las especies H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$, se pueden considerar despreciables en las condiciones de trabajo elegidas.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

CAPÍTULO

3

Mezclas de disoluciones protolíticas

3.1 ■ Introducción

En este capítulo estudiaremos el comportamiento de mezclas de disoluciones que contienen ácidos y bases. El tratamiento de este tipo de problemas se hace con objeto de facilitar la comprensión de los aspectos más fundamentales de las aplicaciones de las reacciones ácido-base, tales como la preparación de *disoluciones tampón* y las *valoraciones ácido-base*. Por ello, en la mayoría de los problemas que presentamos a continuación se considerará preferentemente las mezclas de disoluciones de protolitos fuertes con protolitos débiles.

3.2 ■ Planteamiento general

Desde un punto de vista formal, las mezclas pueden ser tratadas de la misma manera que las disoluciones que contienen un solo protolito. Sin embargo, los cálculos son, en general, más extensos y complicados, aunque la simplificación gráfica utilizando los diagramas logarítmicos reduce la dificultad de forma considerable.

Como anteriormente, al plantear la resolución de un problema de mezcla de disoluciones que contienen ácidos y bases, tenemos que considerar las siguientes expresiones

a. Balance de masas de todos los protolitos utilizados en preparar la mezcla
b. Principio de electroneutralidad de la disolución resultante de la mezcla
c. Constantes de acidez de cada una de las reacciones ácido-base posibles
d. Producto iónico del agua

Como ya sabemos, la resolución del sistema de ecuaciones obtenido nos permitirá calcular las concentraciones de las distintas especies y el pH de la mezcla en el equilibrio.

Para ilustrar este procedimiento, consideraremos la mezcla de una disolución de un ácido débil HA con una disolución de la base fuerte NaOH. Como norma general, partimos de la disolución del ácido débil HA a la que asignamos un volumen inicial de V_o cm^3 y una concentración total de C_o mol · dm^{-3} y añadimos un volumen V_T cm^3 de la base NaOH, C_T mol · dm^{-3}. En estas condiciones, el volumen total de la mezcla será $V_{tot} = V_o + V_T$.

Así, cuando la mezcla alcance el equilibrio, se habrán producido las siguientes reacciones

$$
\begin{array}{llll}
NaOH & = Na^+ + OH^- & \\
HA & = A^- + H^+ & K_a \\
H_2O & = OH^- + H^+ & K_w
\end{array}
$$

y existirán las siguientes especies,

Especies en disolución Na^+, HA, A^-, H^+, OH^-

Ahora bien, estas especies cumplen las siguientes condiciones

Balance de masas $$C_{HA} = [HA] + [A^-] = \frac{C_o V_o}{V_{tot}}$$

$$C_{NaOH} = C_{Na^+} = [Na^+] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$

De estas expresiones se deduce que

$$[A^-] = [Na^+] + [H^+] - [OH^-] \tag{3.1}$$

$$[HA] = C_{HA} - [A^-] = C_{HA} - [Na^+] - [H^+] + [OH^-] \tag{3.2}$$

Para calcular el pH de la disolución, aplicamos las ecs. (3.1) y (3.2) a la expresión de K_a. Entonces, tendremos

$$K_a = \frac{([Na^+] + [H^+] - [OH^-])[H^+]}{C_{HA} - [Na^+] - [H^+] + [OH^-]} \tag{3.3}$$

Sustituyendo los términos C_{HA} y $[Na^+]$ en función de volúmenes y concentraciones, llegamos a la siguiente expresión

$$K_a = \frac{\left(\frac{C_T V_T}{V_{tot}} + [H^+] - [OH^-]\right)[H^+]}{\frac{C_o V_o}{V_{tot}} - \frac{C_T V_T}{V_{tot}} - [H^+] + [OH^-]} \tag{3.4}$$

En esta expresión, son conocidos los volúmenes y las concentraciones de las disoluciones que se mezclan y, además, podemos utilizar el término $[OH^-] = K_w [H^+]^{-1}$. Es decir, tenemos una ecuación cuya resolución nos proporcionará el valor de $[H^+]$ y, por consiguiente, podremos calcular el pH de la mezcla en equilibrio. Las concentraciones de las demás especies se determinarán utilizando las ecuaciones del balance de masas descritas en (3.1) y (3.2). No obstante, antes de proceder a la resolución de la ec. (3.4), sería interesante mostrar algunos de los razonamientos usados para simplificar la ecuación mediante el diagrama logarítmico de la Fig. 3.1.

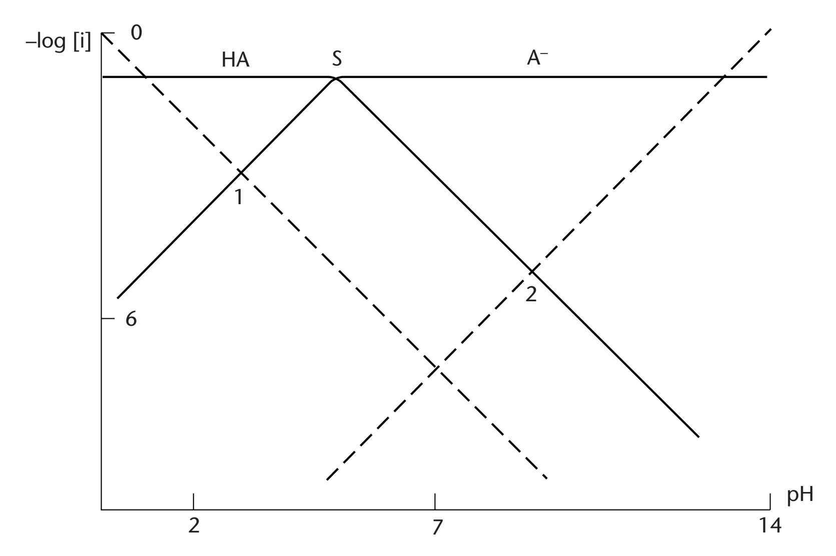


FIGURA 3.1 Diagrama logarítmico del par HA-A^-.

Como vemos, el diagrama contiene las líneas que representan las especies disueltas, es decir, las líneas HA y A^- que corresponden a la disolución del ácido débil, al que hemos asignado un valor de $pK_a = 5$ y una concentración total de 10^{-1} mol · dm^{-3}, y las líneas H^+ y OH^- que representan cualquier disolución de un protolito fuerte.

Para situarnos en el diagrama debemos considerar la forma de preparar la mezcla y la estequiometría de la reacción en estudio. En nuestro caso, como son protolitos monopróticos en los que las relaciones estequiométricas son 1:1, tenemos que calcular primeramente si el número de moles de ácido existente antes de la mezcla es mayor o menor que el número de moles de NaOH añadidos. Si es menor, nos encontramos a la izquierda del punto 2. En caso contrario, nos encontraremos a la derecha del punto 2.

Es decir, antes de hacer la mezcla nos encontramos en el punto 1 del diagrama, cuyo pH corresponde al de una disolución de un ácido débil. Al producirse la mezcla nos movemos hacia la derecha del diagrama, ya que se produce la siguiente reacción

$$HA + OH^- = A^- + H^+$$

que indica un aumento de la concentración de la especie A^-. Ahora bien, si consideramos por ejemplo, que $V_o = 50$ cm^3, $V_T = 10$ cm^3 y $C_o = C_T = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}, veremos que $C_oV_o > C_TV_T$ y por ello, el desplazamiento de la reacción anterior se detiene en la zona comprendida entre los puntos 1 y 2. En estas condiciones, podemos suponer que los términos $[H^+]$ y $[OH^-]$ son despreciables y se eliminan de la ec. (3.4), que se transforma en

$$K_a = \frac{\frac{C_TV_T}{V_{tot}}[H^+]}{\frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}}} \qquad \textbf{(3.5)}$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$pH = pK_a + \log \frac{C_TV_T}{C_oV_o - C_TV_T} \qquad \textbf{(3.6)}$$

Reemplazando por los datos del problema,

$$pH = 5{,}0 + \log \frac{10}{50 - 10} = 4{,}4$$

Y, a partir de este valor, tendremos

$$[H^+] = 10^{-4{,}4} \qquad y \qquad [OH^-] = 10^{-9{,}6}$$

Las concentraciones de las demás especies se calcularán, de acuerdo con (3.1) y (3.2), de la siguiente forma

$$[A^-] = \frac{C_TV_T}{V_{tot}} + [H^+] - [OH^-] = \frac{C_TV_T}{V_{tot}} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$$

$$[HA] = C_{HA} - [A^-] = \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} = 6{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Este tipo de cálculo se utilizará a partir de ahora para tratar los diferentes aspectos del comportamiento de las disoluciones tampón así como en el estudio de las valoraciones de toda clase de protolitos. Es un hecho que las disoluciones tampón se preparan a partir de mezclas de protolitos mientras que las valoraciones ácido-base se pueden considerar como problemas de mezclas de protolitos, donde la disolución original va cambiando sistemáticamente su composición tras la adición del valorante desde la bureta.

3.3 ■ Disoluciones tampón

Una disolución muestra su capacidad de tamponamiento cuando al añadirle cantidades moderadas de un ácido o una base fuerte, el valor inicial del pH permanece prácticamente constante. Evidentemente, esta capacidad no es ilimitada, sino que depende fundamentalmente de las características y la composición de la disolución que se prepara.

La aparición de una zona de tamponamiento en una disolución viene expresada matemáticamente por la siguiente condición

$$\text{pH} \approx \text{constante} \qquad (3.7)$$

Esto quiere decir que, siempre que se pueda alcanzar un estado de equilibrio en que el pH se mantenga prácticamente constante, tendremos una disolución tampón. Esta situación se presenta siempre en los pares ácido-base, ya que si nos fijamos en la ec. (3.6), veremos que en una mezcla de protolitos siempre se pueden ajustar los volúmenes y las concentraciones de los diferentes componentes de la mezcla para llegar a una situación semejante a la representada por la ec. (3.7).

Para determinar las características de una disolución de este tipo y delimitar su zona de acción como disolución tampón es necesario,

a. Identificar el par responsable de las propiedades ácido-base.
b. Escribir la expresión de K_a
c. Determinar, a partir de dicha expresión, qué condiciones tienen que cumplir las concentraciones de las distintas especies para que se produzca una situación en la que el pH se mantenga prácticamente constante.

Consideremos, como ejemplo, el par HA-A^- y veamos cómo se delimitan las zonas en que este par muestra sus propiedades como disolución tampón. Para ello, supongamos que partimos de una disolución de cualquiera de las formas de un par ácido-base. Entonces, podremos escribir las siguientes expresiones

Reacciones en disolución

$$\text{HA} = \text{A}^- + \text{H}^+$$

$$\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}^+$$

Constante de Acidez

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Tomando logaritmos en esta última expresión y ordenando, tendremos

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \qquad (3.8)$$

Ahora bien, si preparamos la disolución problema de forma que se cumpla

$$[HA] = [A^-]$$

llegaremos fácilmente a la siguiente expresión

$$pH = pK_a = \text{constante} \tag{3.9}$$

Esta expresión nos indica que el par HA-A^- puede ser utilizado como disolución tampón. Los límites de su capacidad como tampón quedan definidos por el cumplimiento de la condición (3.9). En este sentido, el valor del pK_a del par ácido-base marca el intervalo de pH donde dicha capacidad se manifiesta. Así, si el pK_a del par en estudio es 5, mostrará su capacidad de tamponamiento alrededor de pH = 5.

Los límites de pH que marcan la acción de tamponamiento quedan definidos como hemos dicho anteriormente por la condición (3.9), lo que nos indica que la adición de H^+ y OH^- debe ser moderada de forma que se pueda mantener la condición $[HA] = [A^-]$. Es evidente, que la adición de grandes excesos de ácidos o bases fuertes haría imposible el establecimiento de las relaciones de concentración deseadas.

En la práctica, los límites de concentración vienen determinados por la siguiente relación

$$0{,}1 < \frac{[A^-]}{[HA]} < 10$$

que, según indica la ec. (3.8), corresponde al intervalo de pH entre $pK_a - 1$ y $pK_a + 1$, dentro de la zona rayada del diagrama de la Fig. 3.2.

3.3.1 El sistema H_2O

Si queremos estudiar las características de este sistema ácido-base con vistas a determinar su utilidad como disolución tampón, debemos tener en cuenta las siguientes expresiones

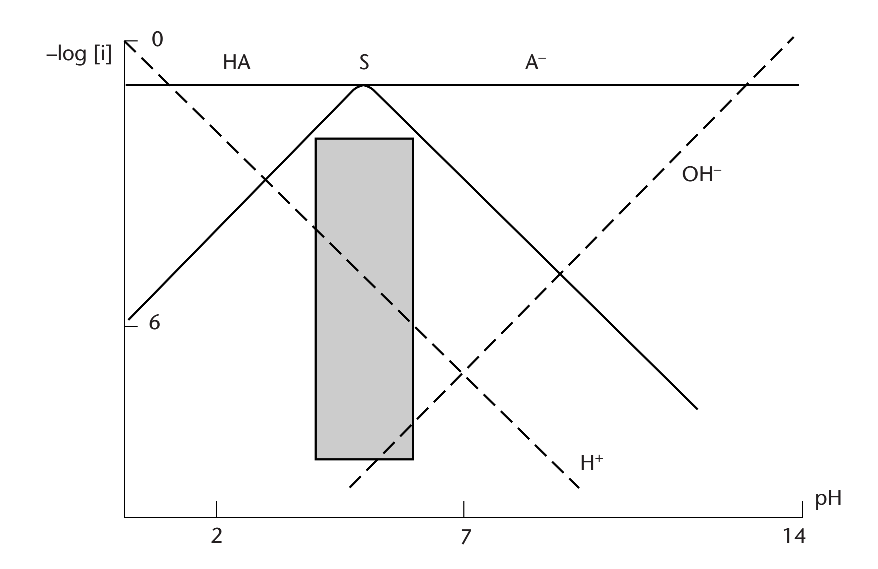


FIGURA 3.2 Diagrama logarítmico del par HA-A^- que incluye la zona de tamponamiento.

Reacciones en disolución	$H_2O = OH^- + H^+$
Especies en disolución	H^+, OH^-
Constante de acidez	$K_w = [H^+][OH^-]$

Tomando logaritmos en esta última expresión y ordenando, sabiendo que $[H^+] = K_w[OH]^{-1}$, tendremos

$$pH = pK_w + \log [OH^-] = 14 + \log [OH^-]$$

Es conocido que en el disolvente H_2O se verifica que $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ y pH = 7. También sabemos que si añadimos pequeñas cantidades de OH^- en forma de disolución de NaOH, aumentará la concentración libre de este ion. En estas condiciones, la ecuación anterior nos indica que aumentará el pH.

Si consideramos el diagrama logarítmico del agua de la Fig. 3.8, por ejemplo, veremos que cuando $[H^+] = [OH^-]$ nos encontramos en el punto 2. Si ahora añadimos pequeñas cantidades de OH^-, nos movemos a la derecha de este punto siguiendo una línea de pendiente +1. De esta forma, se produce un aumento en la concentración de ion OH^- y una disminución de la concentración de H^+, que producirá un aumento del pH. Igualmente, si le añadimos al agua una pequeña cantidad de H^+, en forma de disolución de $HClO_4$, nos moveremos hacia la izquierda siguiendo una línea de pendiente –1 y se producirá un aumento de la concentración de H^+ y por consiguiente una disminución del pH. Esto nos señala la imposibilidad de encontrar una zona en la que el pH sea constante y nos indica la escasa capacidad de tamponamiento del agua en el entorno de su pH de equilibrio.

Sin embargo, volviendo al sistema ácido-base H_2O, podemos considerar lo siguiente. Si nos movemos en el diagrama a la izquierda del punto 2, ya en zona ácida, tendremos

$$pH = -\log [H^+]$$

Ahora bien, si la concentración de protones en la disolución es alta, se necesitaría una gran cantidad de ion OH^- para modificar el pH de la disolución original. Si esta adición es pequeña o moderada, la variación de pH será pequeña y en este sentido podríamos decir que hemos logrado una situación en la que el pH se mantiene constante. Desde este punto de vista, una disolución concentrada de un ácido fuerte puede comportarse como una disolución tampón. El mismo comportamiento es de esperar en el caso de las disoluciones de las bases fuertes.

3.4 ■ Control del pH de una disolución

La forma más usual de mantener constante el pH de una determinada disolución consiste en utilizar una disolución tampón. El procedimiento experimental es sencillo, ya que simplemente consiste en añadir a la disolución en estudio, cuyo pH quiere mantenerse constante, las formas ácida y básica de un par ácido-base que previamente hemos elegido.

Supongamos que queremos realizar la siguiente reacción de complejación

$$M^{n+} + L^- = ML^{(n-1)+}$$

donde M^{n+} es un ion metálico y L^- representa la forma aniónica del ácido monoprótico débil HL cuyo $pK_a = 7$. Estos datos nos indican que, si $pH > pK_a + 1 = 8$, todo el ligando añadido se encuentra en la forma L^- y la reacción puede realizarse de forma completa e independientemente del pH, mientras no se produzca la precipitación del hidróxido metálico. Por otra parte, cuando $pH < pK_a - 1 = 6$, el ion L^- puede participar en la siguiente reacción de protonación

$$L^- + H^+ = HL$$

De esta forma, se producirá una disminución en la cantidad de ion L^- libre en la disolución que puede afectar al desplazamiento de la reacción principal entre los iones M^{n+} y L^-.

Ante estas circunstancias, y para que no se produzcan la reacción antes citada, se suele realizar la reacción de complejación a un valor de pH constante utilizando una disolución tampón que actúe en zonas de $pH = pK_a \pm 1$.

Así, si elegimos un pH = 9, debemos añadir a la disolución problemas las formas ácida y básica de un par HA-A^- cuyo pK_a sea 9. Este par, que representaremos por a_b-b_b, deberá de cumplir con las siguientes condiciones de concentración,

$$\begin{gathered}[HL] < [a_b] + [a_b] > [L^-] \\ [a_b] > [M] < [b_b]\end{gathered} \qquad (3.10)$$

Es decir, las concentraciones de las formas que componen el tampón han de ser mayores que las de las especies reaccionantes. De esta forma, el pH de la disolución estará siempre controlado por el sistema predominante, es decir por el par a_b-b_b, representado por la línea continua del diagrama de la Fig. 3.3.

Ahora bien, cuando añadimos el tampón y se alcanza el equilibrio, la disolución problema tendrá un determinado valor de pH, que puede expresarse de la siguiente forma

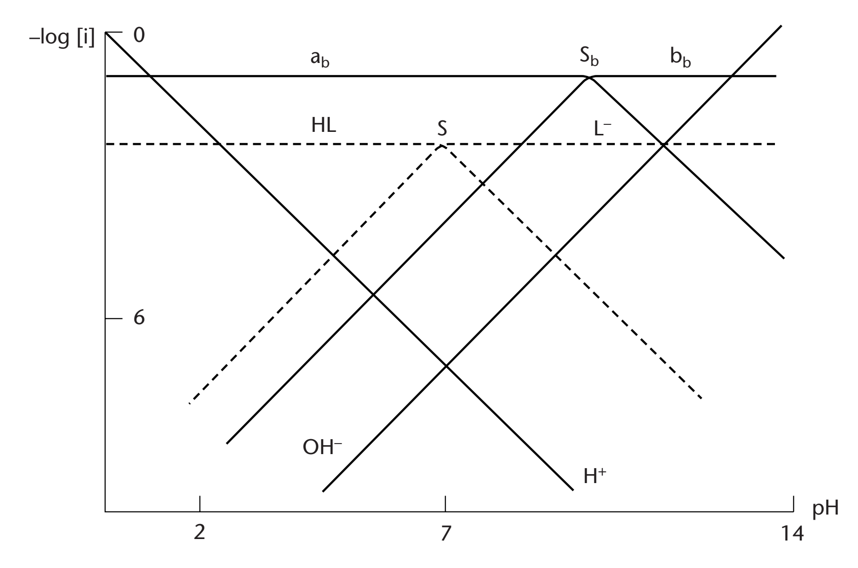


FIGURA 3.3 Diagramas logarítmicos de los pares HL-L^- y a_b-b_b.

$$\begin{aligned} pH &= pK_a(HL) + \log \frac{[L^-]}{[HL]} \\ &= pK_a(a_b - b_b) + \log \frac{[b_b]}{[a_b]} \\ &= 9 + \log \frac{[b_b]}{[a_b]} \end{aligned} \tag{3.11}$$

Ahora bien, como los componentes de la disolución tampón están en exceso, podremos escribir

$$[a_b]_{tot} = [a_b] \qquad y \qquad [b_b]_{tot} = [b_b] \tag{3.12}$$

Sustituyendo en la ec. (3.11), tendremos

$$pH = 9 + \log \frac{[b_b]_{tot}}{[a_b]_{tot}} = \text{constante} \tag{3.13}$$

Esta expresión nos permitirá determinar fácilmente el pH teórico de la disolución ya que tanto pK_a como $[a_b]_{tot}$ y $[b_b]_{tot}$ son conocidos antes de iniciarse el experimento.

3.5 Preparación de disoluciones tampón

A partir de este punto desarrollaremos algunos problemas que pueden servir de base para entender los procedimientos operativos que son necesarios cuando se quiere preparar disoluciones tampón mezclando protolitos. Evidentemente, en estos ejemplos aplicaremos la sistemática de cálculo desarrollada al principio de este capítulo.

3.5.1 Preparación de una disolución tampón a partir de las formas ácida y básica de un par

Supongamos que vamos a preparar una disolución que muestre su mayor capacidad de tamponamiento alrededor de pH = 5, aportando a la mezcla de forma independiente cantidades determinadas de las especies HA y A^-. Para ello, debemos partir de un par ácido-base cuyo pK_a sea 5 y disolver un número idéntico de moles de HA y NaA en un volumen determinado de agua. Si el procedimiento se hace por pesada directa de los protolitos que intervienen en la mezcla, los cálculos preliminares son elementales y no necesitan mayor aclaración.

A veces, sin embargo, nos encontramos en la necesidad de preparar la disolución tampón a partir de disoluciones estandarizadas, que han sido preparadas y analizadas individualmente. En este caso, nos encontramos con un típico problemas de mezclas de disoluciones protolíticas.

Para plantear este problema, supongamos que vamos a preparar una disolución tampón de pH = 5, a partir de las siguientes disoluciones

1) HA C_o mol · dm^{-3}
2) NaA C_T mol · dm^{-3}

mezclando V_o cm^3 del ácido y V_T cm^3 de la base, de forma que $V_{tot} = V_o + V_T$.

Al mezclar las dos disoluciones, tienen lugar las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} NaA(s) &= Na^{+} + A^{-} & \\ HA &= A^{-} + H^{+} & K_a \\ H_2O &= OH^{-} + H^{+} & K_w \end{aligned}$$

que nos indican que en la disolución existirán las siguientes especies

Especies en disolución Na^+, HA, A^-, H^+, OH^-.

Ahora bien, las concentraciones de estas especies están relacionadas de la siguiente forma

Balance de masas $C^*_{HA} = C_{HA} + C_{NaA} = [HA] + [A^-] = \dfrac{C_oV_o + C_TV_T}{V_{tot}}$

$$[Na^+] = C_{NaA} = \frac{C_TV_T}{V_{tot}}$$

donde el asterisco se refiere a la concentración total en la mezcla, mientras que C_{HA} y C_{NaA} representan las concentraciones totales de los dos componentes antes de ser mezclados.

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$

Como la disolución problema ha de cumplir que $[HA] = [A^-]$, nos encontraremos en el entorno del punto S del diagrama de la Fig. 3.2. En esta zona, las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son pequeñas y, por ello, podremos escribir

$$[Na^+] >> [H^+] \qquad y \qquad [A^-] >> [OH^-]$$

En este caso, la ecuación del principio de electroneutralidad, se transformará en

$$[A^-] = [Na^+] = \frac{C_TV_T}{V_{tot}}$$

Aplicando esta igualdad a la ecuación del balance de masas, tendremos

$$[HA] = C^*_{HA} - [A^-] = \frac{C_oV_o + C_TV_T}{V_{tot}} - \frac{C_TV_T}{V_{tot}} = \frac{C_oV_o}{V_{tot}}$$

Sustituyendo ahora los términos [HA] y $[A^-]$ en la expresión de K_a y tomando logaritmos, tendremos

$$pH = pK_a + \log \frac{C_TV_T}{C_oV_o}$$

Como queremos preparar una disolución tampón a $pH = pK_a = 5$, podemos llegar fácilmente a la siguiente condición

$$C_TV_T = C_oV_o$$

Si ahora suponemos que $V_o + V_T = V_{tot} = 1$ L y $C_o = C_T$, tendremos

$$V_o = V_T = \frac{1}{2} V_{tot} = 0{,}5 \text{ dm}^3$$

Es decir, para preparar la disolución tampón deseada debemos mezclar 500 cm^3 de la disolución del ácido HA y 500 cm^3 de la de la base NaA.

3.5.2 Preparación de una disolución tampón a partir de un ácido débil y una base fuerte

Como partimos de la forma ácida del par HA (disolución A) debe añadirse la base fuerte NaOH (disolución B) para que a través de la siguiente reacción

$$HA + OH^- = A^- + H_2O$$

se genere *in situ* la forma básica del par A^-, necesaria para que se forme la disolución tampón.

Para preparar esta disolución partimos de las siguientes disoluciones

Disolución A	HA	C_o $mol \cdot dm^{-3}$
Disolución B	NaOH	C_T $mol \cdot dm^{-3}$

y mezclamos V_o cm^3 de A y V_T cm^3 de B. En estas condiciones, tienen lugar las siguientes reacciones

$$NaOH = Na^+ + OH^-$$
$$HA = A^- + H^+ \qquad K_a$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

que nos indican la existencia de las siguientes especies

Especies en disolución HA, A^-, H^+, OH^-, Na^+

Las concentraciones de estas especies están relacionadas de la siguiente forma

Balance de masas $$C_{HA} = [HA] + [A^-] = \frac{C_oV_o}{V_{tot}}$$

$$C_{Na} = C_{NaOH} = [Na^+] = \frac{C_TV_T}{V_{tot}}$$

Principio de electroneutralidad $$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Ahora bien, como preparamos una disolución tampón de pH = 5, nos encontramos alrededor del punto S del diagrama de la Fig. 3.2 donde las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son despreciables frente a los términos $[Na^+]$ y $[A^-]$. En estas condiciones, la ecuación del punto de electroneutralidad se transformará en

$$[A^-] = [Na^+] = \frac{C_TV_T}{V_{tot}}$$

Y, de acuerdo con la ecuación del balance de masas,

$$[HA] = C_{HA} - [A^-] = \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}}$$

Aplicando los términos [HA] y $[A^-]$ a la expresión de K_a y tomando logaritmos, tendremos

$$pH = pK_a + \log \frac{C_TV_T}{C_oV_o - C_TV_T}$$

como $pH = pK_a$, esta expresión se transformará en

$$C_TV_T = C_oV_o - C_TV_T$$

$$C_TV_T = \frac{1}{2} C_oV_o$$

y

$$V_T = \frac{1}{2} \frac{C_oV_o}{C_T}$$

Si ahora consideramos los siguientes datos, $V_o = 50\ cm^3$, $C_o = C_T = 10^{-1}$ $mol \cdot dm^{-3}$, tendremos, $V_T = \frac{1}{2}\ V_o = 25\ cm^3$. Es decir, la disolución tampón se prepara mezclando 50 cm^3 de la disolución del ácido HA y 25 cm^3 de la disolución de NaOH.

3.5.3 Preparación de una disolución tampón a partir de una base débil y un ácido fuerte

En este caso, las disoluciones de partida son

Disolución A	NaA,	$C_o\ mol \cdot dm^{-3}$
Disolución B	$HClO_4$,	$C_T\ mol \cdot dm^{-3}$

Al mezclar V_o cm^3 de una disolución de NaA con V_T cm^3 de $HClO_4$, tienen lugar las siguientes reacciones

$$HClO_4 = ClO_4^- + H^+$$

$$A^- + H^+ = HA \qquad K_a^{-1}$$

$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

que permiten la generación *in situ* de la forma HA, necesaria para la formación de la disolución tampón.

Por otra parte, cuando la mezcla alcance el equilibrio, tendremos,

Especies en disolución Na^+, A^-, HA, H^+, OH^-, ClO_4^-

Para conocer el volumen de ácido fuerte V_T, partimos de las siguientes expresiones

Balance de masas

$$C_{NaA} = C_{A^-} = [HA] + [A^-] = \frac{C_oV_o}{V_{tot}}$$

$$C_{NaA} = C_{Na} = [Na^+] = \frac{C_oV_o}{V_{tot}}$$

$$[HClO_4]_{tot} = [ClO_4^-]_{tot} = [ClO_4^-] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [ClO_4^-] + [OH^-]$

Ahora bien, en el diagrama logarítmico de la Fig. 3.2, nos encontramos en el entorno del punto S, donde las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son despreciables. En estas condiciones, podremos escribir

$$[A^-] = [Na^+] - [ClO_4^-] = \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}}$$

Y, de acuerdo con la expresión del balance de masas, tendremos

$$[HA] = C_{HA} - [A^-] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

Aplicando ambas igualdades a la expresión de K_a y tomando logaritmos, tendremos

$$pH = pK_a + \log \frac{C_o V_o - C_T V_T}{C_T V_T}$$

Como $pH = pK_a = 5$, tendremos, $V_T = \frac{1}{2}\frac{C_o V_o}{C_T}$.

Finalmente, si, $C_o = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$, $C_T = 1{,}0\ mol \cdot dm^{-3}$ y $V_o = 50\ cm^3$, V_T será igual a 2,5 cm^3. Es decir, tenemos que mezclar 50 cm^3 de la base NaOH con 2,5 cm^3 de la disolución de $HClO_4$, que es diez veces más concentrada.

3.6 ■ Ejemplos de disoluciones tampón importantes

En este apartado estudiaremos algunas disoluciones tampón típicas cuyo uso es muy frecuente en la práctica tanto docente como de laboratorio.

3.6.1 Tampón ácido acético-acetato de sodio

Aunque la capacidad de tamponamiento alcanza su máximo valor cuando $pH = pK_a$, la mezcla ácido acético-ion acetato, que representaremos por $HAc\text{-}Ac^-$, puede ser utilizada como disolución tampón dentro del intervalo $pH = pK_a \pm 1 = 4{,}8 \pm 1$ (Fig. 3.2).

Así, si preparamos una disolución tampón mezclando las siguientes disoluciones

Disolución A V_o cm^3 de HA, $2 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$
Disolución B $50 - V_o$ cm^3 de NaA, $2 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$

y diluimos hasta $V_{tot} = 100\ cm^3$. ¿Cuál será el valor de V_o si queremos utilizar la mezcla como disolución tampón a pH = 4?

Para resolver este problema, partimos de las siguientes expresiones

Equilibrios en disolución $NaAc = Ac^- + Na^+$

$HAc = Ac^- + H^+$ K_a

$H_2O = OH^- + H^+$ K_w

Especies en disolución Na^+, HAc, Ac^-, H^+, OH^-

Balance de masas $C^*_{Ac^-} = C_{HA} + C_{NaAc} = [HAc] + [Ac^-] =$

$$= \frac{(50 - V_o) \cdot 2 \cdot 10^{-1} + V_o \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

$$C_{NaAc} = [Na^+] = \frac{(50 - V_o) \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$

Ahora bien, como pH = 4, nos encontramos a la izquierda del punto S en el diagrama de la Fig. 3.2. En esta zona los términos $[H^+]$ y $[OH^-]$ son despreciables y las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad, se transformarán en

$$[Na^+] = [Ac^-] = \frac{(50 - V_o) \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

$$[HAc] = C^*_{Ac^-} - [Ac^-] = \frac{V_o \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

Finalmente, aplicando ambas igualdades a la expresión del K_a y tomando logaritmos, obtendremos la siguiente ecuación

$$pH = 4{,}8 + \log \frac{50 - V_o}{V_o} = 4$$

cuya resolución nos indica que $V_o = 43\ cm^3$. Es decir, la disolución tampón se preparará mezclando 43 cm^3 de la disolución ácido acético, 7 cm^3 de la disolución de acetato de sodio y 50 cm^3 de agua.

3.6.2 Tampón cloruro de amonio-amoniaco

Esta mezcla muestra su capacidad de tamponamiento en el intervalo de pH comprendido entre 8,3 y 10,3 (Fig. 3.4).

Para preparar una disolución tampón de NH_4^+-NH_3, mezclamos las siguientes disoluciones

Disolución A $V_o\ cm^3$ de NH_3, 2,0 $mol \cdot dm^{-3}$

Disolución B $10 - V_o$ de NH_4Cl, 2,0 $mol \cdot dm^{-3}$

y diluimos con agua hasta $V_{tot} = 100\ cm^3$. ¿Cuál será el valor de V_o para que la disolución pueda ser empleada como tampón a pH = 9,5?

Para resolver este problema, partimos de las siguientes expresiones

Reacciones en disolución $NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$

$NH_4^+ = NH_3 + H^+$ K_a

$H_2O = OH^- + H^+$ K_w

Especies en disolución NH_4^+, NH_3, Cl^-, H^+, OH^-,

Balance de masas $C^*_N = [NH_4Cl]_{tot} + [NH_3]_{tot} = [NH_4^+] + [NH_3] =$

$$= \frac{2,0 \cdot 10}{100}$$

$$[NH_4Cl]_{tot} = C_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{(10 - V_o) \cdot 2,0}{100}$$

Principio de electroneutralidad $[NH_4^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

Ahora bien, nos encontramos en el diagrama de la Fig. 3.4 alrededor del punto S. En esta zona, las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son despreciables y las ecuaciones del principio de electroneutralidad y balance de masas, se transformarán en

$$[NH_4^+] = [Cl^-] = \frac{(10 - V_o) \cdot 2,0}{100}$$

$$[NH_3] = C^*_N - [NH_4^+] = \frac{V_o \cdot 2,0}{100}$$

Aplicando ambas igualdades a la expresión de K_a y tomando logaritmos, tendremos

$$pH = 9,3 + \log \frac{V_o}{10 - V_o} = 9,5$$

Resolviendo esta ecuación tendremos, $V_o = 6,1$ cm^3 y, por tanto, la disolución tampón se preparará mezclando 6,1 cm^3 de la disolución de NH_3, 3,9 cm^3 de la disolución de NH_4Cl y 90 cm^3 de agua.

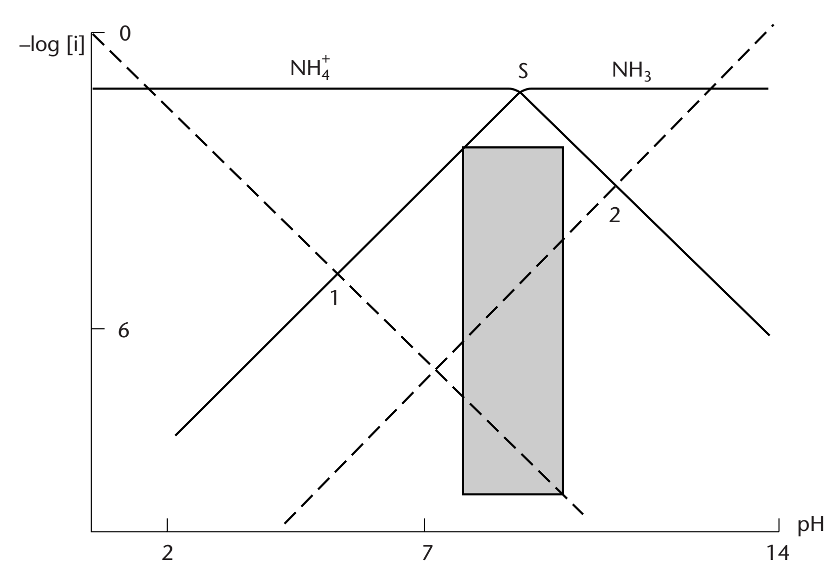


FIGURA 3.4 Diagrama logarítmico del par NH_4^+-NH_3.

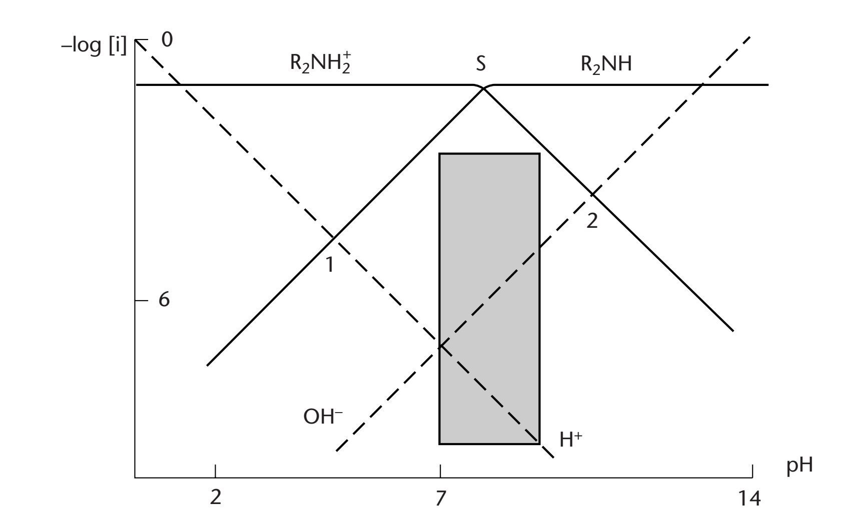


FIGURA 3.5 Diagrama logarítmico del tampón dietanolamina-HCl.

3.6.3 Tampón dietanolamina-ácido clorhídrico

El compuesto que denominamos *dietanolamina* es una base débil monoprótica del tipo R_2NH, que puede ser utilizada por su capacidad de tamponamiento en el intervalo de pH = 8,9 ±1, ya que puede protonarse para formar la especie $R_2NH_2^+$ (Fig 3.5).

Para preparar una disolución tampón de estas características, mezclamos las siguientes disoluciones

Disolución A	25 cm^3 de R_2NH, $2 \cdot 10^{-1}$ $mol \cdot dm^{-3}$
Disolución B	V_T cm^3 de HCl, $2 \cdot 10^{-1}$ $mol \cdot dm^{-3}$

y diluimos hasta V_{tot} = 100 cm^3. ¿Cuál será el valor de V_T si queremos que la disolución ejerza la acción de tamponamiento a pH = 8,4?

Al mezclar estas dos disoluciones tienen lugar las siguientes reacciones

$$HCl = Cl^- + H^+$$

$$RNH_2^+ = R_2NH + H^+ \qquad K_a$$

$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

que permiten la generación *in situ* de la forma ácida $R_2NH_2^+$, que es necesaria para que exista la disolución tampón.

Para calcular el volumen V_T de ácido fuerte, consideraremos las siguientes expresiones

Especies en disolución $R_2NH_2^+$, R_2NH, Cl^-, H^+, OH^-

Balance de masas $$[R_2NH]_{tot} = [R_2NH_2^+] + [R_2NH] = \frac{25 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

$$C_{HCl} = C_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{V_T \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

Principio de electroneutralidad $$[R_2NH_2^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

Nos encontramos ligeramente a la izquierda del punto S, en el diagrama de la Fig. 3.5. En esta zona, las concentraciones de H^+ y OH^- son despreciables y las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad, se transformarán en

$$[R_2NH_2^+] = [Cl^-] = \frac{V_T \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

y $$[R_2NH] = [R_2NH]_{tot} - [R_2NH_2^+] = \frac{(25 - V_T) \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

Aplicando ambas igualdades a la expresión del pK_a, tendremos

$$pH = 8{,}9 + \log \frac{25 - V_T}{V_T} = 8{,}4$$

Resolviendo esta ecuación, $V_T = 19{,}0$ cm^3 y la disolución tampón se preparará añadiendo a 25 cm^3 de la disolución de la amina secundaria, 19 cm^3 de la disolución de HCl y 56 cm^3 de agua.

3.6.4 Tampón hidrógeno carbonato-carbonato

Esta mezcla muestra su capacidad como disolución tampón en el intervalo de pH = 10,3 ± 1 (Fig. 3.6).

Para preparar una disolución tampón de estas características que nos sirva para mantener el pH constante alrededor de 10,1, mezclaremos las siguientes disoluciones

Disolución A $\quad 100 - V_o$ cm^3 de $NaHCO_3$, 10^{-1} mol · dm^{-3}
Disolución B $\quad V_o$ cm^3 de Na_2CO_3, 10^{-1} mol · dm^{-3}

Para determinar el valor de V_o, consideraremos las siguientes expresiones

Reacciones en disolución

$$NaHCO_3 = HCO_3^- + Na^+$$
$$Na_2CO_3 = CO_3^{2-} + 2\,Na^+$$
$$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+ \qquad K_{a1}$$
$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_{a2}$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

Especies en disolución $\quad Na^+, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H^+, OH^-$

Balance de masas

$$C^*_C = [NaHCO_3]_{tot} + [Na_2CO_3]_{tot}$$
$$= [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$
$$= \frac{V_o \cdot 10^{-1} + (100 - V_o) \cdot 10^{-1}}{100} = 10^{-1}$$

$$C_{Na} = [Na^+] = 2[Na_2CO_3]_{tot} + [NaHCO_3]_{tot}$$
$$= \frac{2\,V_o \cdot 10^{-1} + (100 - V_o) \cdot 10^{-1}}{100}$$
$$= \frac{(V_o + 100) \cdot 10^{-1}}{100}$$

$$\text{Principio de electroneutralidad } [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}]$$

Ahora bien, si miramos el diagrama de la Fig. 3.6, veremos que si pH ≈ 10, las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son despreciables y la ecuación del principio de electroneutralidad podrá escribirse de la siguiente forma

$$[Na^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

Por otra parte, como la concentración de la especie H_2CO_3 es muy pequeña, la ecuación del balance de masas, tomará la siguiente forma

$$C^*_C = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 10^{-1}$$

Restando estas dos últimas ecuaciones, llegamos a las siguientes expresiones:

$$[CO_3^{2-}] = [Na^+] - C^*_C = \frac{V_o \cdot 10^{-1}}{100}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{100 - V_o}{100} \cdot 10^{-1}$$

Aplicando ambas igualdades a la expresión de K_{a2} y tomando logaritmos tendremos

$$10{,}1 = 10{,}3 + \log \frac{V_o}{100 - V_o}$$

La resolución de esta ecuación nos indica que $V_o = 38{,}7$ cm^3 y la disolución tampón se preparará mezclando 38,7 cm^3 de la disolución de Na_2CO_3 y 61,3 cm^3 de la disolución de $NaHCO_3$.

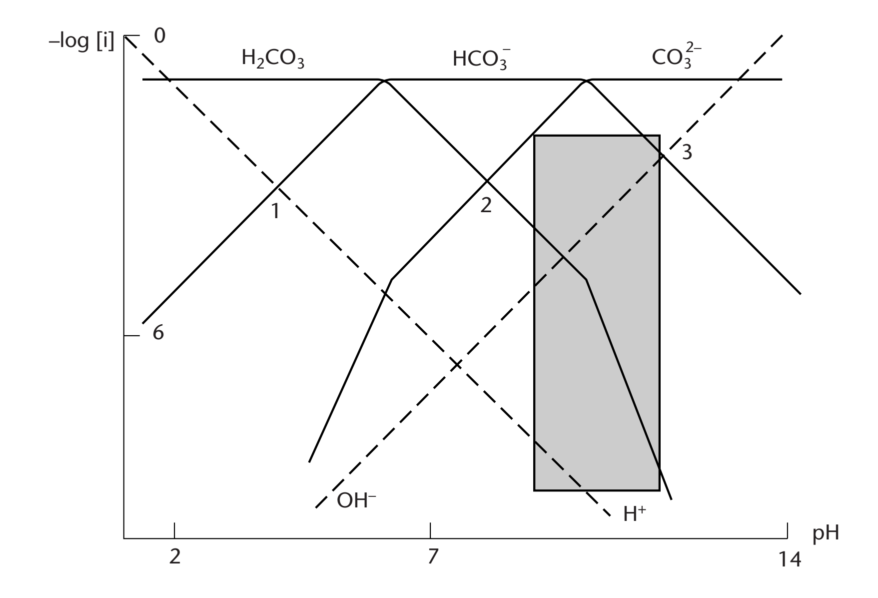


FIGURA 3.6 Diagrama logarítmico del sistema ácido carbónico.

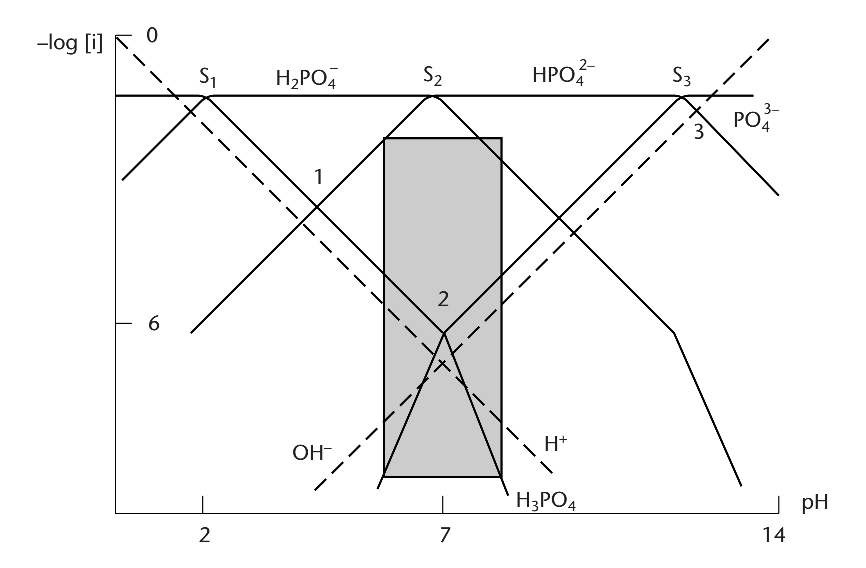


FIGURA 3.7 Diagrama logarítmico del ácido fosfórico.

3.6.5 Tampón NaH_2PO_4-Na_2HPO_4

La mezcla de estos dos protolitos se emplea frecuentemente como disolución tampón en el intervalo de pH comprendido entre 6,3 y 8,3 (Fig. 3.7).

Para preparar un tampón de este tipo, que sea útil alrededor de pH = 7, podemos mezclar las siguientes disoluciones

Disolución A $\quad V_o$ cm^3 de Na_2HPO_4, $2 \cdot 10^{-1}$ mol · dm^{-3}
Disolución B $\quad 50 - V_o$ cm^3 de NaH_2PO_4, $2 \cdot 10^{-1}$ mol · dm^{-3}

y diluir hasta $V_{tot} = 100$ cm^3.

Para determinar el valor de V_o, partimos de las siguientes expresiones

Reacciones en disolución
$$NaH_2PO_4 = H_2PO_4^- + Na^+$$
$$Na_2HPO_4 = HPO_4^{2-} + 2Na^+$$
$$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+ \qquad K_{a1}$$
$$H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+ \qquad K_{a2}$$
$$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+ \qquad K_{a3}$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

Especies en disolución $\quad Na^+, H_3PO_4, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, H^+, OH^-$

Balance de masas
$$C^*_P = [NaH_2PO_4]_{tot} + [Na_2HPO_4]_{tot} =$$
$$= [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 10^{-1}$$
$$C_{Na} = [Na^+] = [NaH_2PO_4]_{tot} + 2\,[Na_2HPO_4]$$
$$= \frac{2 \cdot 10^{-1}(50 + V_o)}{100}$$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] +$
$+ 2\,[HPO_4^{2-}] + 3\,[PO_4^{3-}]$

Ahora bien, nos encontramos en el diagrama muy cerca del punto S_2, donde las concentraciones de las especies H^+, OH^-, H_3PO_4 y PO_4^{3-} se pueden considerar despreciables. En estas condiciones, las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad, tomarán la siguiente forma

$$C^*_p = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 10^{-1}$$
$$[Na^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] = \frac{(50 + V_o) \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones, llegamos a las siguientes expresiones

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-1} V_o}{100}$$
$$[H_2PO_4^-] = [Na^+] - 2[HPO_4^{2-}] = \frac{(50 - V_o) \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100}$$

Aplicando ambas igualdades a la expresión de K_{a2} y tomando logaritmos tendremos

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{V_o}{50 - V_o}$$

y

$$7{,}0 = 7{,}2 + \log \frac{V_o}{50 - V_o}$$

Y resolviendo esta ecuación tendremos que $V_o = 19{,}3\ cm^3$. Es decir, la disolución tampón se preparará mezclando 19,3 cm^3 de disolución de Na_2PO_4, 30,7 cm^3 de disolución de NaH_2PO_4 y 50 cm^3 de agua.

3.7 ■ Valoraciones ácido-base

En este apartado nos adentraremos en la problemática de las *valoraciones ácido-base*. El estudio estará orientado preferentemente a entender los distintos tipos de procesos y sus diferentes etapas, así como a obtener las ecuaciones matemáticas simplificadas de las *curvas de valoración* que representan las reacciones más importantes. También estudiaremos el comportamiento de los *indicadores visuales* que utilizamos en la determinación del *punto final* y hacemos una pequeña incursión en el cálculo de *errores de valoración*.

Para simplificar la presentación de todo el material hemos dividido este apartado de la siguiente forma

a. Valoraciones de ácidos y bases fuertes
b. Valoraciones de ácidos y bases débiles monopróticos
c. Valoraciones de ácidos y bases débiles polipróticos

3.7.1 Consideraciones generales

Una *valoración ácido-base* es un procedimiento de *análisis químico*, en el que se utilizan las propiedades de las mezclas de protolitos para determinar el contenido de ion H^+ de una disolución. La técnica experimental es muy sencilla, ya

que consiste, principalmente, en añadir a la disolución del protolito que se quiere valorar cantidades medidas de un ácido o una base fuerte.

Un proceso de valoración se basa siempre en una determinada reacción ácido-base, donde unos protolitos se transforman en otros por la acción del valorante. Como este reactivo se coloca siempre en la bureta, podemos añadir de forma controlada la cantidad estequiométrica teóricamente necesaria para que se produzca el desplazamiento total de la reacción. Es decir, cuando teóricamente se haya formado el 100% del producto de la reacción, decimos que se ha alcanzado el *punto de equivalencia*. Es de señalar sin embargo, que este punto es difícil de alcanzar experimentalmente, aunque se considera una referencia teórica y de cálculo de gran importancia.

En la práctica, las valoraciones no se pueden llevar casi nunca hasta el punto de equivalencia, y por ello, se acostumbra valorar la disolución problema hasta un punto muy cercano, que queda determinado por el cambio de color de un *indicador*. Este cambio de color nos indica que demos por finalizado el proceso de adición desde la bureta, la valoración ya ha terminado y hemos llegado al *punto final*.

Evidentemente, el punto final de una valoración debe estar lo más cercano posible al punto de equivalencia, ya que, en caso contrario, se producirían *errores de valoración* apreciables y por consiguiente el resultado final del análisis sería poco exacto y estaría alejado de la realidad.

3.8 ■ Valoración de ácidos y bases fuertes

Ahora estudiaremos los procesos de valoración de protolitos fuertes, y consideraremos los siguientes casos

1. Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte
2. Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte

3.8.1 Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Trataremos la valoración de V_o cm^3 de un ácido fuerte HX, C_o mol · dm^{-3} con V_T cm^3 de una disolución de la base fuerte NaOH, C_T mol · dm^{-3}.

1. *Reacción y estequiometría*. La reacción que fundamenta el proceso de valoración puede escribirse de la siguiente forma

$$H^+ + OH^- = H_2O \qquad (3.19)$$

Es decir, a lo largo del proceso de valoración se producirá el desplazamiento total de este equilibrio, de forma que todo el ion H^+ existente en la disolución problema se tranformará en moléculas de H_2O. En este momento, que representa el *punto de equivalencia* de la valoración, la estequiometría de la reacción (3.19) nos permite escribir las siguientes expresiones

Punto de equivalencia   moles totales H^+ = moles totales OH^-

Por consiguiente $$C_oV_o = C_TV_T$$

y $$C_o = \frac{C_TV_T}{V_o} \qquad (3.20)$$

Como los términos V_o, V_T y C_T son conocidos antes de iniciarse el experimento, la ec. (3.20) nos permitirá determinar la concentración inicial de ion H^+ en la disolución problema una vez que conozcamos V_T, el volumen de valorante añadido hasta el *punto final*.

2. *Curva de valoración*. Para estudiar la variación de la composición de la disolución problema a medida que vamos añadiendo la base fuerte desde la bureta, consideraremos primeramente las características de disolución inicial, que después de cada adición de valorante se convierte en una nueva mezcla de protolitos.

Por ello, utilizaremos los razonamientos y métodos desarrollados en el inicio de este capítulo y, para simplificar y facilitar la comprensión de las ecuaciones en las distintas etapas de los diferentes procesos de valoración, siempre consideraremos las siguientes situaciones

a. Antes del *punto de equivalencia*
b. Punto de *equivalencia*
c. Pasado el *punto de equivalencia*

Para expresar el pH de la disolución en función del volumen de NaOH añadido V_T, tenemos que pensar que mezclamos una disolución de un ácido fuerte HX con una disolución de la base fuerte NaOH. Entonces, podremos considerar las siguientes expresiones

Reacciones en disolución $HX = X^- + H^+$

$NaOH = OH^- + Na^+$

$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$

Especies en disolución H^+, OH^-, Na^+, X^-

Balance de masas $C_{HX} = C_{X^-} = [X^-] = \dfrac{C_oV_o}{V_{tot}}$

$C_{NaOH} = C_{Na} = [Na^+] = \dfrac{C_TV_T}{V_{tot}}$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [X^-] + [OH^-]$

Sustituyendo los términos $[Na^+]$ y $[X^-]$ en esta última expresión tendremos

$$[H^+] - [OH^-] = \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} \qquad (3.21)$$

Y teniendo finalmente en cuenta la expresión de K_w

$$[H^+] - K_w[H^+]^{-1} = \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} \qquad (3.22)$$

Esta expresión nos permitirá calcular el término $[H^+]$ para los distintos valores de V_T y, por consiguiente, podremos obtener la función $pH = f(V_T)$ y representar la curva de valoración. De todas formas, en lo que sigue, realizaremos el cálculo de dicha función solamente en las zonas y puntos más significativos y consideraremos los siguientes datos, $V_o = 50\ cm^3$, $C_o = C_T = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$.

a. *Antes del punto de equivalencia*. Nos encontramos entre los puntos 1 y 2 del diagrama logarítmico de la Fig. 3.8, donde $C_TV_T < C_oV_o$, y la concentración

de ion OH^- se puede considerar despreciable. En estas condiciones, la ec. (3.21) se transformará en

$$[H^+] = \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}}$$

y

$$pH = -\log \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}} \qquad (3.23)$$

Si ahora consideramos los datos del problema, tendremos

$$pH = -\log 10^{-1} \frac{50 - V_T}{50 + V_T}$$

Esta ecuación, válida cuando $0 < V_T < 50\ cm^3$, nos ha permitido obtener la parte inicial de la *curva de valoración* de la Fig. 3.9. No obstante, es necesario considerar el siguiente punto singular.

Punto inicial: $V_T = 0$. Nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig. 3.8, que corresponde a una disolución de un ácido fuerte $C_o\ mol \cdot dm^{-3}$. Alrededor de este punto, la concentración de ion OH^- es muy pequeña y la ec. (3.21) se transformará en

$$[H^+] = C_o \qquad y \qquad pH = -\log C_o = 1 \qquad (3.24)$$

Es decir, el pH del punto inicial se calculará a partir de la concentración total del protolito que estamos valorando.

b. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama logarítmico de la Fig. 3.8 donde ha finalizado la reacción (3.19). Entonces, se cumplirá que,

$$C_{H^+} = C_{OH^-}$$

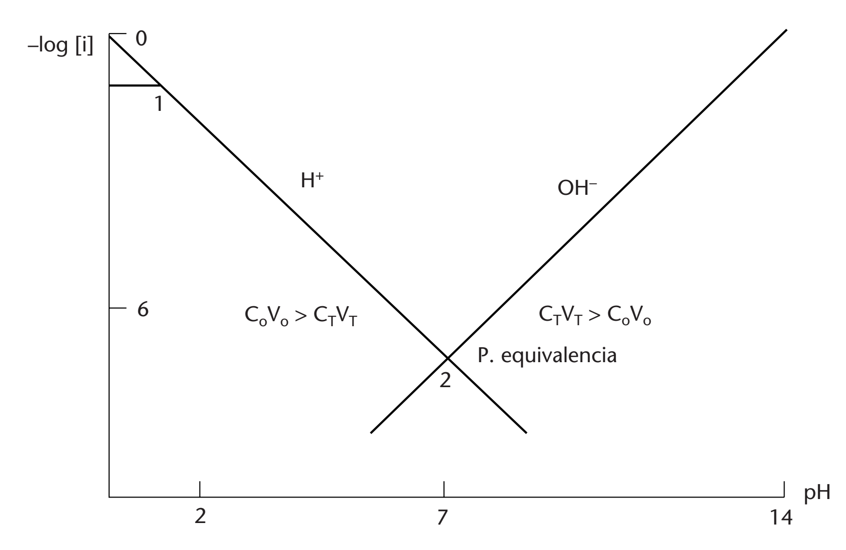


FIGURA 3.8 Diagrama logarítmico del sistema agua. Detalles para el estudio de la valoración de protolitos fuertes.

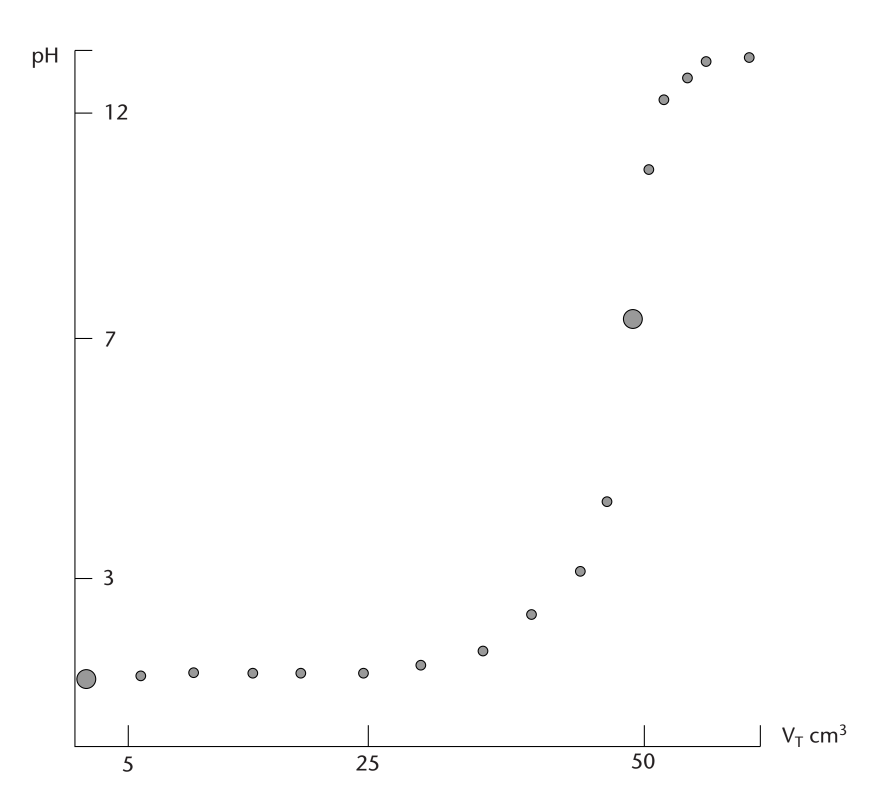


FIGURA 3.9 Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.

Y considerando las ecuaciones del balance de masas, tendremos

$$C_{H^+} = C_{HX} = C_{OH^-} = C_{NaOH}$$

y

$$C_oV_o = C_TV_T$$

Aplicando esta igualdad a la ec. (3.22), tendremos

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = 0$$

y

$$[H^+]^2 = K_w \quad \text{y} \quad pH = \frac{1}{2}\, pK_w = 7 \tag{3.25}$$

c. *Pasado el punto de equivalencia*. Nos encontramos a la derecha del punto 2 del diagrama de la Fig. 3.8. En esta zona, se habrá añadido un exceso de ion OH^- y se cumplirá que $C_TV_T > C_oV_o$, y, además, la concentración de la especie H^+ se puede considerar despreciable. Entonces, la ec. (3.22) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\frac{-K_w}{[H^+]} = \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}}$$

Tomando logaritmos y ordenando,

$$pH = pK_w + \log \frac{C_TV_T - C_oV_o}{V_{tot}} \tag{3.26}$$

Y aplicando los datos del problema, tendremos finalmente

$$pH = 14 + \log 10^{-1} \frac{V_T - 50}{50 + V_T} \tag{3.27}$$

Esta ecuación, válida cuando $V_T > 50$ cm^3 nos ha permitido obtener la última parte de la curva de valoración que se muestra en la Fig. 3.9.

3.8.2 Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte

Trataremos la *valoración* de V_o cm^3 de una disolución de una base fuerte monoprótica NaOH, C_o mol · dm^{-3} con una disolución de un ácido fuerte HX, de concentración C_T mol · dm^{-3}.

1. *Reacción y estequiometría*. La reacción responsable del proceso será

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

Esto nos indica la interacción de los iones OH^- y H^+ y la formación de H_2O. Por ello, el *punto de equivalencia* se alcanza cuando pH = 7 (punto 2, Fig. 3.10). Es decir, a lo largo del proceso de *valoración* se producirá el desplazamiento total de la reacción, de forma que todo el ion OH^- existente en la disolución problema se tranformará en moléculas de H_2O. En este momento, que representa el punto de *equivalencia* de la valoración, la estequiometría de la reacción (3.19), nos permite escribir las siguientes expresiones,

Punto de equivalencia moles totales OH^- = moles totales H^+

Por consiguiente $C_oV_o = C_TV_T$

y $C_o = \dfrac{C_TV_T}{V_o}$

Como los términos V_o, V_T, y C_T son conocidos antes de iniciarse el experimento, esta última ecuación nos permitirá determinar la concentración inicial de ion OH^- en la disolución problema una vez que conozcamos V_T, el volumen de valorante añadido hasta el punto final.

2. *Curva de valoración*. Para obtener las ecuaciones de los distintos tramos de la curva de valoración consideraremos los mismos datos que en el problema anterior y partiremos del siguiente conjunto de expresiones

Especies en disolución H^+, OH^-, X^-, Na^+

Balance de masas $C_{NaOH} = C_{Na^+} = [Na^+] = \dfrac{C_oV_o}{V_{tot}}$

$C_{HX} = C_{X^-} = [X^-] = \dfrac{C_TV_T}{V_{tot}}$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [X^-] + [OH^-]$

Transponiendo ahora los términos de esta ecuación, sustituyendo por los valores de las concentraciones de los iones Na^+ y X^- y teniendo en cuenta la expresión de K_w, llegamos a la siguiente expresión

$$\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] = \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} \tag{3.28}$$

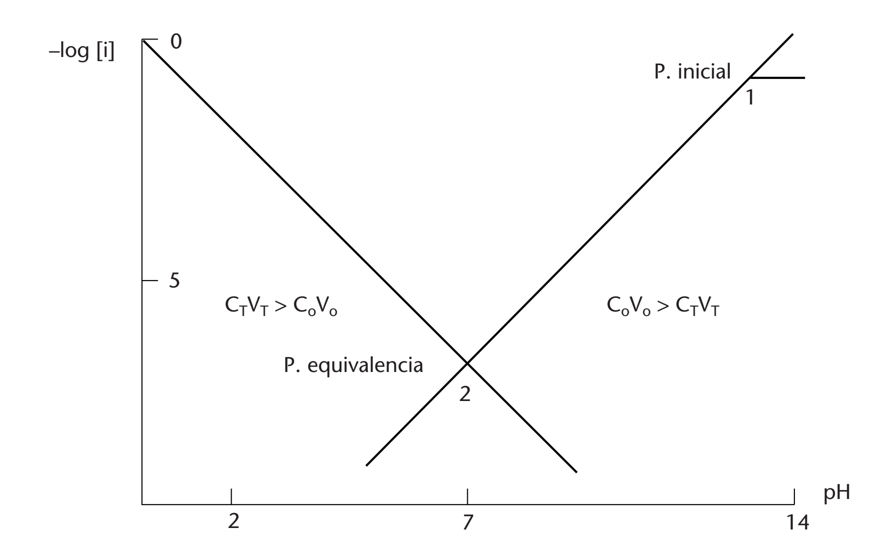


FIGURA 3.10 Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte.

A partir de esta ecuación, consideraremos como en el caso anterior, las siguientes situaciones.

a. *Antes del punto de equivalencia*. Nos encontramos entre los puntos 1 y 2 del diagrama de la Fig. 3.10. En esta zona, $C_oV_o > C_TV_T$ y la concentración de H^+ se puede considerar despreciable. Entonces, la ec. (3.28) tomará la siguiente forma

$$\frac{K_w}{[H^+]} = \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}}$$

y
$$pH = pK_w + \log \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} \qquad (3.29)$$

Teniendo en cuenta los datos del problema, llegamos finalmente a la siguiente ecuación

$$pH = 14 + \log 10^{-1} \frac{50 - V_T}{50 + V_T}$$

válida cuando $0 < V_T < 50$ cm^3, que nos ha permitido obtener la primera parte de la curva de la Fig. 3.11.

Existe además, el siguiente punto singular.

Punto inicial. Como $V_T = 0$. Nos encontramos en la zona de predominio de la especie OH^-, entorno al punto 1 del diagrama de la Fig. 3.10. En esta zona, la concentración de la especie H^+ es despreciable y la ec. (3.28) se transformará en

$$\frac{K_w}{[H^+]} = C_o$$

y
$$pH = pK_w + \log C_o = 14 + \log C_o \qquad (3.30)$$

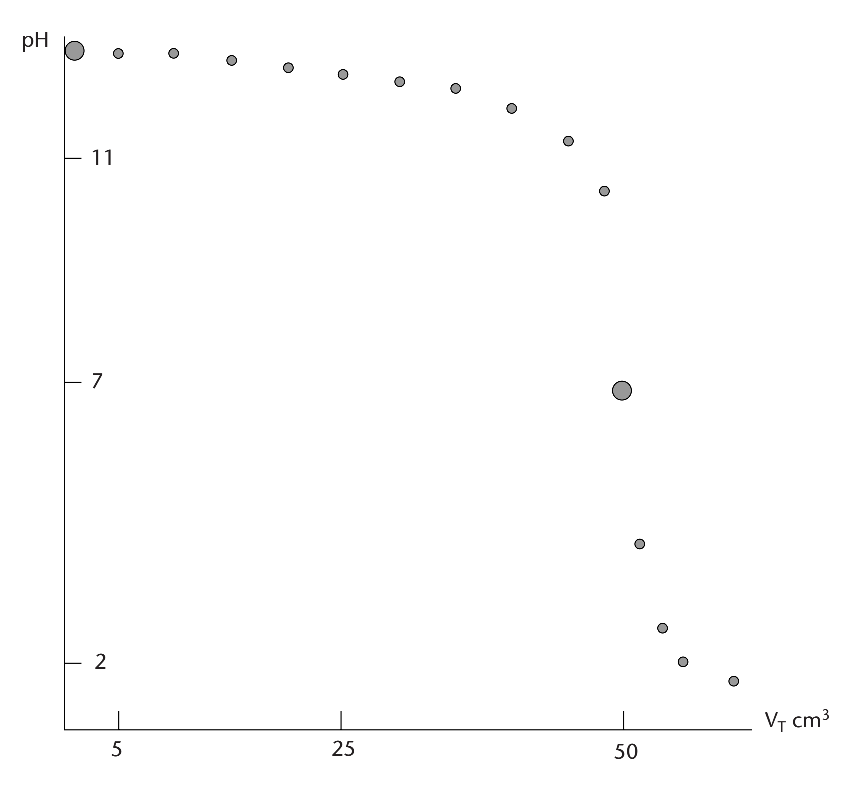


FIGURA 3.11 Curva de valoración de una base fuerte con un ácido fuerte.

Reemplazando por los datos del problema, tendremos que

$$pH = 14 + \log 10^{-1} = 13$$

b. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama logarítmico, donde se cumple

$$[H^+] = [OH^-]$$

Además, la estequiometría de la reacción que fundamenta el proceso de valoración nos indica que en este punto se cumple lo siguiente

$$C_{OH^-} = C_{H^+}$$

y $$C_oV_o = C_TV_T$$

Aplicando ambas igualdades a la ec. (3.28), tendremos

$$[H^+]^2 = K_w \qquad y \qquad pH = 7$$

c. *Pasado el punto de equivalencia*. Al pasar el punto de equivalencia, habrá un exceso de H^+ y nos encontramos a la izquierda del punto 2 del diagrama. En esta zona, $C_TV_T > C_oV_o$ y la concentración de OH^- es despreciable. Entonces, la ec. (3.28) se transformará en

$$[H^+] = \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_{tot}}$$

$$pH = -\log \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_{tot}} \quad (3.31)$$

Considerando los datos del problema, llegamos finalmente a la siguiente expresión

$$pH = -\log 10^{-1} \cdot \frac{V_T - 50}{50 + V_T}$$

que es válida cuando $V_T > 50$ cm^3. En la Fig. 3.11 se muestra la *curva de valoración* completa.

3.9 ■ Valoración de ácidos y bases débiles monopróticos

En este apartado estudiaremos los siguientes tipos de procesos

1. Valoración de un ácido débil con una base fuerte.
2. Valoración de una base débil con un ácido fuerte.

3.9.1 Valoración de un ácido débil con una base fuerte

1. *Reacción y estequiometría*. La valoración de un ácido débil HA con una base fuerte NaOH puede representarse mediante la siguiente reacción

$$HA + OH^- = A^- + H_2O \quad (3.32)$$

que nos indica que durante la adición de valorante se va produciendo ion A^- hasta llegar al *punto de equivalencia*, donde todo el ácido HA se ha convertido en la especie A^-. Por otra parte, la estequiometría de la reacción que fundamenta el proceso nos indica que en dicho punto se ha de cumplir la siguiente relación

$$\text{moles totales de HA} = \text{moles totales de } OH^-$$

$$C_o V_o = C_T V_T$$

y

$$C_o = \frac{C_T V_T}{V_o}$$

Es decir, la concentración desconocida del ácido HA puede obtenerse a partir de los valores de $C_T V_T$ y V_o, que son conocidos al acabar el experimento.

2. *Curva de valoración*. Vamos a estudiar ahora, la valoración de V_o cm^3 de una disolución de un ácido HA, C_o mol · dm^{-3} con V_T cm^3 de NaOH, C_T mol · dm^{-3}.

Para ello, consideraremos que al mezclar las dos soluciones, tienen lugar las siguientes reacciones

Reacciones en disolución

$NaOH = Na^+ + OH^-$		
$HA = A^- + H^+$	K_a	
$H_2O = OH^- + H^+$	K_w	

Especies en disolución Na^+, HA, A^-, H^+, OH^-

Estas reacciones nos permiten escribir el siguiente conjunto de expresiones

Balance de masas $C_{HA} = [HA] + [A^-] = \dfrac{C_o V_o}{V_{tot}}$

$C_{NaOH} = C_{Na} = [Na^+] = \dfrac{C_T V_T}{V_{tot}}$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [A^-]$

Despejando el término $[A^-]$ de esta última expresión y reemplazando por el valor de la $[Na^+]$ en la ecuación del balance de masas, tendremos

$$[A^-] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}} + [H^+] - [OH^-] \tag{3.33}$$

Sustituyendo esta igualdad en la ecuación del balance de masas,

$$[HA] = C_{HA} - [A^-] = \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}} - [H^+] + [OH^-] \tag{3.34}$$

Y, aplicando finalmente los términos [HA] y $[A^-]$ a la expresión de K_a, tendremos

$$K_a = \frac{\left(\dfrac{C_T V_T}{V_{tot}} + [H^+] - [OH^-]\right)[H^+]}{\dfrac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}} - [H^+] + [OH^-]} \tag{3.35}$$

Esta expresión, aparentemente complicada, nos servirá de base para el cálculo de la función $pH = f(V_T)$ en los puntos significativos de la *curva de valoración*. De todas formas, en lo que sigue sólo consideraremos las zonas más significativas de la curva. Es decir, consideraremos las siguientes situaciones

a. Antes del punto de equivalencia
b. Punto de equivalencia
c. Pasado el punto de equivalencia

y además, utilizaremos el siguiente conjunto de datos: $V_o = 50\ cm^3$, $C_o = C_T = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$, $pK_a = 4{,}8$ y $pK_w = 14$.

a. *Antes del punto de equivalencia*. Nos encontramos entre los puntos 1 y 2 del diagrama de la Fig. 3.12. Ahora bien, antes de llegar al punto 2, las concentraciones de las especies H^+ y OH^- se pueden considerar despreciables y la ec. (3.35) podrá escribirse de la siguiente forma

$$K_a = \frac{C_T V_T [H^+]}{C_o V_o - C_T V_T}$$

Tomando logaritmos y cambiando de signo, tendremos

$$pH = pK_a + \log \frac{C_T V_T}{C_o V_o - C_T V_T}$$

Y, teniendo en cuenta los datos del problema, llegamos finalmente a la siguiente ecuación

$$pH = 4{,}8 + \log \frac{V_T}{50 - V_T}$$

Esta ecuación, que es válida cuando $0 < V_T < 50\ cm^3$, nos permitirá obtener la curva de valoración entre los puntos 1 y 2 del diagrama (Fig. 3.13).
En esta zona de la curva, existen además, dos puntos significativos:

i. Punto inicial
ii. Punto de semineutralización

i. Punto inicial. En este punto, $V_T = 0$, y nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig. 3.12, donde predomina la especie HA. En esta zona, la concentración del ion OH^- se puede considerar despreciable y la ec. (3.35), tomará la forma

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_o - [H^+]}$$

Ahora bien, como estamos sobre el punto 1 del diagrama, podemos considerar que $C_o - [H^+] = C_o$ y la expresión anterior se transforma en

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_o) \qquad (3.36)$$

Y, teniendo en cuenta los datos del problema,

$$pH = \frac{1}{2}(4{,}8 - \log 10^{-1}) = 2{,}9$$

Nos encontramos en el punto inicial de la curva de valoración de la Fig. 3.13. Evidentemente, el valor de pH calculado es el correspondiente a una disolución $C_o = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$ del ácido HA.

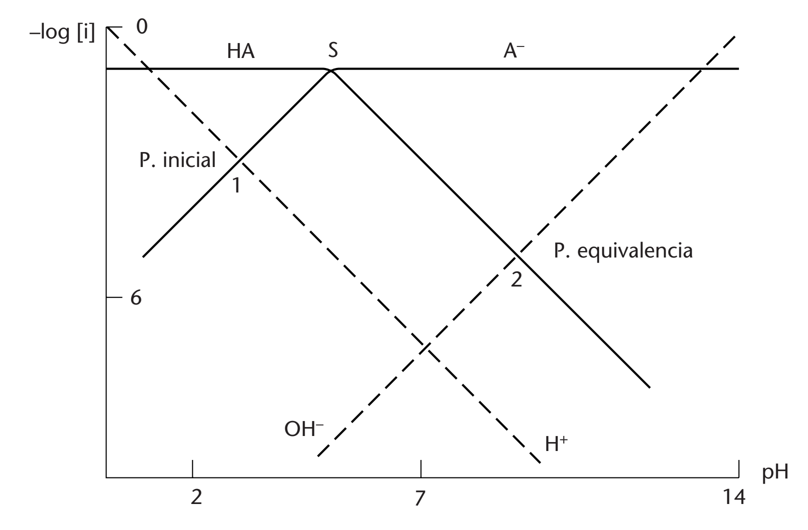


FIGURA 3.12 Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de un ácido débil con una base fuerte.

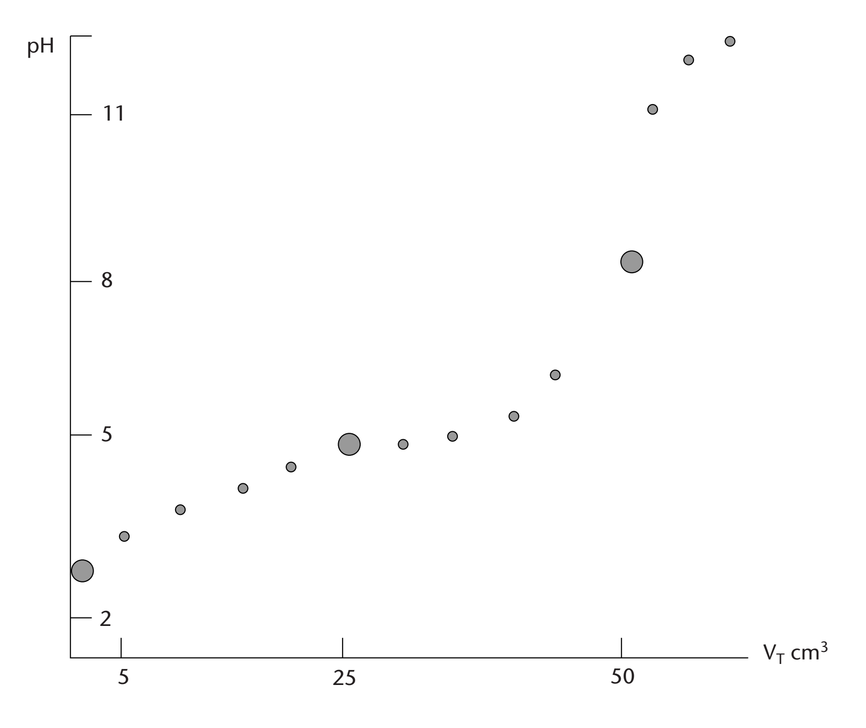


FIGURA 3.13 Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte.

ii. Punto de semineutralización. Este punto se alcanza cuando hemos valorado el 50% del ácido total. Es decir, cuando el número total de moles de base fuerte añadida es igual a la mitad del número total de moles del ácido que había en la muestra al principio de la valoración. Entonces se cumplirá que,

$$C_T V_T = \frac{1}{2} C_o V_o \tag{3.37}$$

Por otra parte, en el diagrama nos encontramos alrededor del punto S, donde las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son despreciables. En estas condiciones, la ec. (3.35) se transformará en

$$K_a = \frac{C_T V_T [H^+]}{C_o V_o - C_T V_T}$$

Tomando logaritmos y ordenando

$$pH = pK_a + \log \frac{C_T V_T}{C_o V_o - C_T V_T}$$

Y teniendo en cuenta la ec. (3.37), llegamos a la siguiente expresión

$$pH = pK_a = 4{,}8 \tag{3.38}$$

Es decir, el pH del *punto de semineutralización* es independiente de las concentraciones de las especies que participan en la reacción.

Esta situación da lugar a la aparición de una zona de tamponamiento en el entorno del punto S, que se observa fácilmente en la Fig. 3.13, ya que la zona correspondiente de la curva muestra pequeñas variaciones de pH frente a adiciones moderadas de reactivo valorante.

b. *Punto de equivalencia*. Según indica la estequiometría de la reacción (3.32), en este punto se cumple

$$C_{HA} = C_{OH^-}$$

Y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas, llegamos a la siguiente igualdad

$$C_oV_o = C_TV_T$$

Aplicando esta condición a la ec. (3.35), tendremos

$$K_a = \frac{\left(\frac{C_oV_o}{V_{tot}} + [H^+] - [OH^-]\right)[H^+]}{-[H^+] + [OH^-]}$$

Ahora bien, en el diagrama de la Fig. 3.12 nos encontramos en el punto 2, donde podemos hacer las siguientes aproximaciones

$$[OH^-] >> [H^+] \quad y \quad \frac{C_oV_o}{V_{tot}} > [OH^-] - [H^+]$$

y escribir la ecuación anterior de la siguiente forma

$$K_a = \frac{\frac{C_oV_o}{V_{tot}}[H^+]}{[OH^-]}$$

Tomando logaritmos y ordenando, y teniendo en cuenta la expresión de K_w, llegamos a la siguiente expresión

$$pH = \frac{1}{2}\left(pK_a + pK_w + \log\frac{C_oV_o}{V_{tot}}\right) \quad (3.39)$$

Finalmente, sustituyendo los datos del problema, tendremos

$$pH = \frac{1}{2}\left(4{,}8 + 14 + \log\frac{50 \cdot 10^{-1}}{100}\right) = 8{,}3$$

Esta expresión nos indica que el pH del *punto de equivalencia* depende tanto de los valores de las *constantes de acidez* de los pares participantes en la reacción como de la concentración total del protolito que se valora.

c. *Pasado el punto de equivalencia*. Al llegar a esta zona nos encontramos con una disolución en la que predomina completamente la especie A^- (a la derecha del punto 2 del diagrama). Si seguimos la valoración y vamos añadiendo ion OH^- nos movemos en el diagrama hacia la derecha, donde se cumple que $C_TV_T > C_oV_o$. En esta zona, la concentración de la especie A^- permanece constante mientras que la concentración de OH^- aumenta de

forma continua y la concentración de la especie H^+ desciende progresivamente. Es decir, una vez terminada la valoración, la especie A^- no sigue reaccionando y los cambios de pH en la disolución son debidos al desplazamiento hacia la derecha de la siguiente reacción

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Por ello, la curva de valoración en esta zona será semejante a la obtenida al valorar un ácido fuerte con una base fuerte.

Para determinar el pH de la disolución en función del volumen V_T, volvemos a la ec. (3.26), que nos indica

$$pH = 14 + \log \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_{tot}} \tag{3.40}$$

Y, teniendo en cuenta los datos del problema, llegamos finalmente a la siguiente ecuación

$$pH = 14 + \log \frac{V_T - 50}{V_T + 50} \cdot 10^{-1}$$

que es válida cuando $V_T > 50$ cm^3. La Fig. 3.13 nos muestra la curva de valoración obtenida

3.9.2 Valoración de una base débil con un ácido fuerte

1. *Reacción y estequiometría.* La reacción que fundamenta este proceso de valoración puede escribirse de la siguiente forma

$$A^- + H^+ = HA \tag{3.41}$$

cuya estequiometría nos indica que en el punto de equivalencia se cumplirá lo siguiente

$$\text{moles totales de la base } A^- = \text{moles totales de ion } H^+$$

y, de acuerdo con la ecuación del balance de masas, tendremos

$$C_o V_o = C_T V_T$$

y

$$C_o = \frac{C_T V_T}{V_o}$$

Es decir, la concentración de la especie A^- puede obtenerse a partir de los valores de $C_T V_T$ y V_o que son conocidos al acabar el experimento.

También nos indica la reacción que, en dicho punto, todo el ion A^- inicial se habrá transformado totalmente en el ácido HA, cuyo pH puede determinarse como el valor de la abscisa del punto 2 del diagrama de la Fig. 3.14. Esto nos permite señalar que al hacer la valoración pasamos del punto 1 al punto 2 del diagrama.

2. *Curva de valoración.* Para obtener las ecuaciones que nos permitan representar la curva de valoración, suponemos que partimos de V_o cm^3 de una disolu-

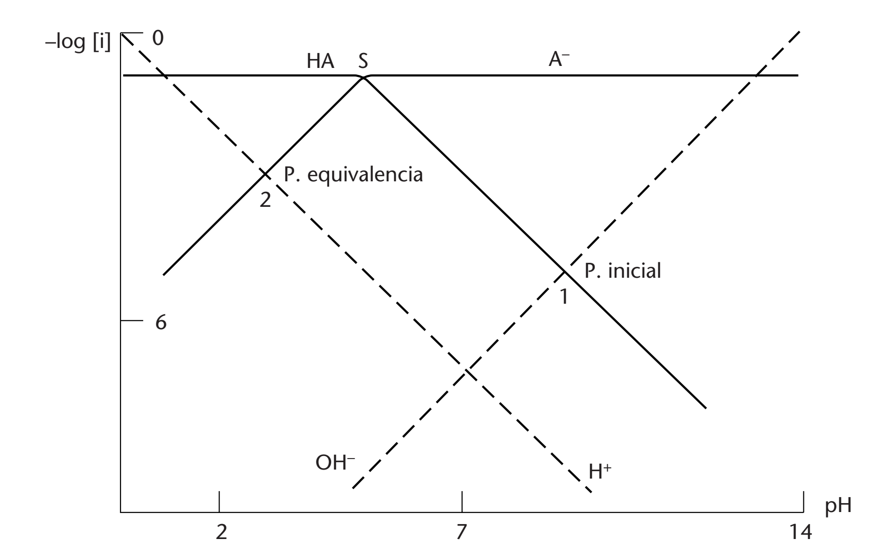


FIGURA 3.14 Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de una base débil con un ácido fuerte.

ción de NaA, C_o mol·dm^{-3} y le añadimos V_T ml del ácido fuerte HX, C_T mol·dm^{-3}.

Como en caso anterior, consideraremos el siguiente conjunto de expresiones

Reacciones en disolución

$$NaA = A^- + Na^+$$
$$HX = X^- + H^+$$
$$HA = A^- + H^+ \qquad K_a$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

Y, a partir de ellas, podemos escribir el siguiente conjunto de expresiones

Especies en disolución $Na^+, A^-, HA, X^-, H^+, OH^-$

Balance de masas

$$C_{NaA} = C_{A^-} = [HA] + [A^-] = \frac{C_o V_o}{V_{tot}}$$

$$C_{HX} = C_{X^-} = [X^-] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

$$C_{NaA} = C_{Na^+} = [Na^+] = \frac{C_o V_o}{V_{tot}}$$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [X^-] + [OH^-]$

Y despejando los términos $[A^-]$ y [HA] en estas expresiones tendremos

$$[A^-] = \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}} + [H^+] - [OH^-]$$

$$[HA] = C_{A^-} - [A^-] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}} - [H^+] + [OH^-]$$

Aplicando ambas igualdades a la expresión de K_a, llegamos finalmente a la siguiente expresión

$$K_a = \frac{\left(\frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} + [H^+] - [OH^-]\right)[H^+]}{\frac{C_TV_T}{V_{tot}} - [H^+] + [OH^-]} \qquad (3.42)$$

A partir de esta ecuación, obtendremos las ecuaciones de las zonas más significativas de la curva de valoración. Consideraremos los mismos datos que el problema anterior y además las siguientes situaciones

a. Antes del punto de equivalencia
b. Punto de equivalencia
c. Pasado el punto de equivalencia

a. *Antes del punto de equivalencia*. Nos encontramos entre los puntos 1 y 2 del diagrama de la Fig. 3.14. Ahora bien, antes de llegar al punto 2, las concentraciones de las especies H^+ y OH^- pueden considerarse despreciables. En este caso, la ec. (3.42), podrá escribirse de la siguiente forma

$$K_a = \frac{(C_oV_o - C_TV_T)[H^+]}{C_TV_T}$$

Tomando logaritmos y cambiando de signo, tendremos

$$pH = pK_a + \log \frac{C_oV_o - C_TV_T}{C_TV_T}$$

Si ahora sustituimos los datos del problema, llegamos a la siguiente expresión

$$pH = 4{,}8 + \log \frac{50 - V_T}{V_T}$$

que es válida cuando $0 < V_T < 50\ cm^3$ (Fig. 3.15). Además, la curva de valoración presenta en esta zona los siguientes puntos significativos.

i. Punto Inicial. Como hemos dicho anteriormente, nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig. 3.14, en cuyo entorno podemos suponer que $[OH^-] > [H^+]$ y $C_o > [H^+] - [OH^-]$. En estas condiciones, la ec. (3.42) se transformará en

$$K_a = \frac{\frac{C_oV_o}{V_{tot}} \cdot [H^+]}{[OH^-]}$$

Tomando logaritmos y ordenando y teniendo en cuenta la expresión de K_w, llegamos a la siguiente igualdad

$$pH = \frac{1}{2}\left(pK_a + pK_w + \log \frac{C_oV_o}{V_{tot}}\right) \qquad (3.43)$$

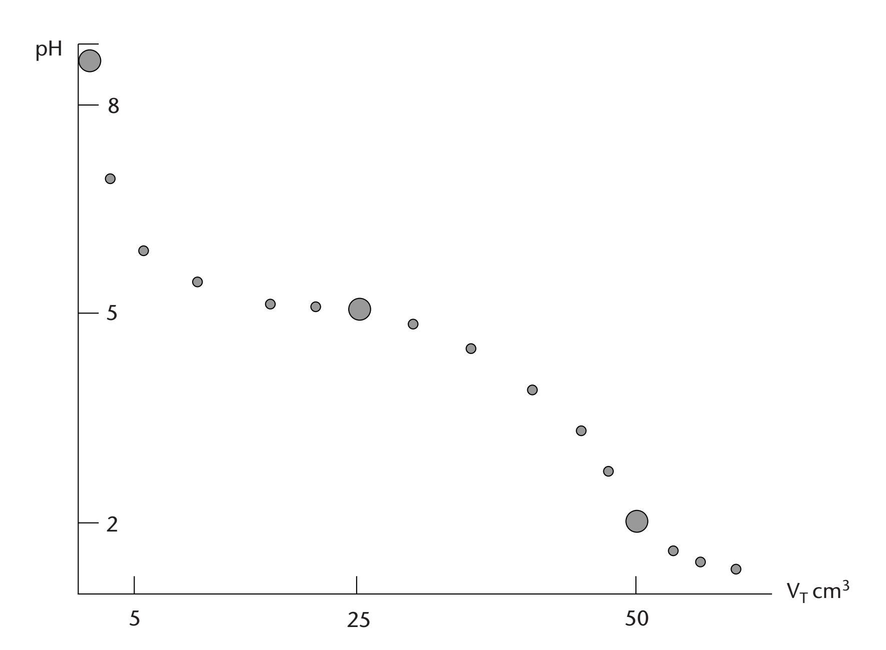


FIGURA 3.15 Curva de valoración de una base débil con un ácido fuerte.

Y, si ahora consideramos los datos del problema, tendremos

$$pH = \frac{1}{2}(4{,}8 + 14 + \log\ 10^{-1}) = 8{,}9$$

ii. Punto de semineutralización. Nos encontramos en el punto S del diagrama logarítmico, donde las concentraciones de las especies H^+ y OH^- se pueden considerar despreciables En estas condiciones, la ec. (3.42) podrá escribirse de la siguiente forma

$$K_a = \frac{(C_oV_o - C_TV_T)[H^+]}{C_TV_T} \quad (3.44)$$

Ahora bien, como $C_TV_T = \frac{1}{2}\ C_oV_o$, esta expresión se transformará en

$$K_a = [H^+] \qquad y \qquad pH = pK_a = 4{,}8 \quad (3.45)$$

b. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde podemos considerar que

$$[A^-] = [H^+] \qquad y \qquad [OH^-] << [H^+]$$

Además, la estequiometría de la reacción (3.41) nos indica que, en este punto, se cumple la siguiente condición

$$C_{A^-} = C_{H^+}$$

y $$C_TV_T = C_oV_o$$

Aplicando estas relaciones a la ec. (3.42), tendremos

$$pH = \frac{1}{2}\left(pK_a - \log \frac{C_oV_o}{V_{tot}}\right) \qquad (3.46)$$

y reemplazando por los datos del problema

$$pH = \frac{1}{2}\left(4{,}8 - \log\frac{50 \cdot 10^{-1}}{100}\right) = 3{,}1$$

c. *Pasado el punto de equivalencia*. Nos encontramos a la izquierda del punto 2 del diagrama, donde predomina la especie HA. Ahora bien, si pasamos este punto y seguimos añadiendo valorante, se producirá un exceso de H^+ en la disolución y se cumplirá que $C_TV_T > C_oV_o$. Como la ordenada de la línea HA permanece prácticamente constante y las líneas H^+ y OH^- van variando con pendiente ± 1, tenemos que pensar que la variación de pH se debe al desplazamiento hacia la derecha de la siguiente reacción

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

En estas condiciones, la curva de valoración en esta zona tendrá idéntica forma que en el caso de una valoración de una base fuerte con un ácido fuerte y el pH podrá calcularse, según indica la ec. (3.31), mediante la siguiente expresión

$$pH = -\log \frac{C_TV_T - C_oV_o}{V_{tot}} \qquad (3.47)$$

Finalmente, aplicando los datos del problema, llegamos a la siguiente expresión

$$pH = -\log\ 10^{-1}\ \frac{V_T - 50}{V_T + 50}$$

Esta ecuación, que es válida cuando $V_T > 50\ cm^3$, nos ha permitido obtener la última parte de la *curva de valoración* de la Fig. 3.15.

3.10 ■ Valoración de ácidos y bases débiles polipróticos

La valoración de ácidos y bases polipróticas sigue las mismas pautas experimentales que cualquiera de los casos de ácidos o bases monopróticos que hemos presentado anteriormente. No obstante, es fácil pensar que como los protolitos polipróticos dan lugar a una serie sucesiva de reacciones ácido-base podrán realizarse distintos procesos de *valoración*. Por consiguiente, se presentarán situaciones más diversas y los cálculos correspondientes serán algo más complicados.

En este apartado estudiaremos los siguientes tipos de procesos

1. Valoración de un ácido poliprótico con una base fuerte
2. Valoración de una base poliprótica con un ácido fuerte

3.10.1 Valoración de un ácido poliprótico con una base fuerte

Como sistema modelo elejimos la valoración de V_o cm^3 de una disolución de un ácido H_2A, C_o $mol \cdot dm^{-3}$ con V_T cm^3 de la base NaOH, C_T $mol \cdot dm^{-3}$.

Partimos de una disolución de la especie H_2A y consideramos que después de hacer la primera adición de NaOH con la bureta tienen lugar las siguientes reacciones

Reacciones en disolución

$$\begin{aligned} NaOH &= OH^- + Na^+ && \\ H_2A &= HA^- + H^+ && K_{a1} \\ HA^- &= A^{2-} + H^+ && K_{a2} \\ H_2O &= OH^- + H^+ && K_w \end{aligned} \quad (3.48)$$

A partir de todas estas reacciones, podemos escribir el siguiente conjunto de expresiones

Especies en disolución Na^+, H_2A, HA^-, A^{2-}, H^+, OH^-

Balance de masas

$$[H_2A]_{tot} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = \frac{C_o V_o}{V_{tot}}$$

$$C_{NaOH} = C_{Na^+} = \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

Principio de electroneutralidad $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2\,[A^{2-}]$

Constantes de acidez

$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$$

Ahora bien, a partir de las tres últimas reacciones escritas, podremos llegar a las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} H_2A + OH^- &= HA^- + H_2O && K_{a1}K_w^{-1} \\ HA^- + OH^- &= A^{2-} + H_2O && K_{a2}K_w^{-1} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Estas ecuaciones representan los dos procesos parciales de valoración del ácido H_2A.

En la primera reacción transformamos la forma ácida H_2A en el anfolito HA^- y en el diagrama de la Fig. 3.16 pasamos del punto 1 hasta el punto 2, donde predomina la especie HA^-. Si seguimos la adición de NaOH, nos vamos desplazando paulatinamente hasta el punto 3, y al llegar a este punto se habrá completado la segunda reacción y predominará la especie A^{2-}.

En estas condiciones, existirán dos puntos de semineutralización (puntos S_1 y S_2 en el diagrama), cuyos valores de pH son los correspondientes a los distintos valores de pK_a, y dos *puntos de equivalencia* correspondientes a la formación sucesiva de las especies HA^- y A^{2-} (puntos 2 y 3 del diagrama).

1. *Reacciones y estequiometría*. El proceso total de valoración de la forma H_2A, puede representarse por la siguiente ecuación

$$H_2A + 2\ OH^- = A^{2-} + 2\ H_2O \quad (3.50)$$

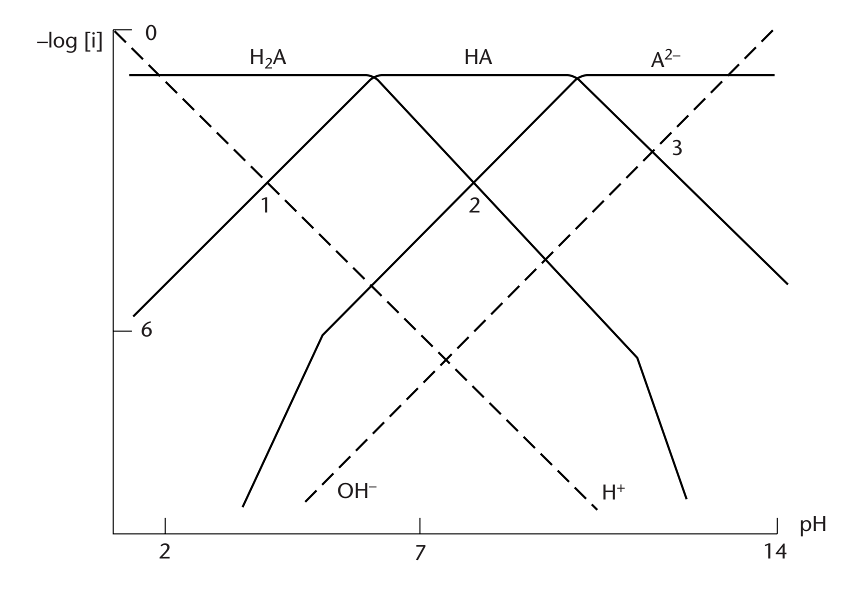


FIGURA 3.16 Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de protolitos polipróticos.

suma de las dos reacciones parciales escritas en (3.49). De esta forma, cuando la disolución problema alcance el punto 3, se cumplirá,

$$[H_2A]_{tot} = \frac{[NaOH]_{tot}}{2}$$

Ahora bien, si tenemos en cuenta las ecuaciones del balance de masas y consideramos que en la zona del punto 3 las concentraciones de las especies H^+, HA^- y H_2A son despreciables, podemos escribir lo siguiente

$$C_oV_o = \frac{C_TV_T}{2}$$

y

$$C_o = \frac{C_TV_T}{2V_o}$$

Esta expresión nos permitirá determinar la concentración de la disolución problema ya que los términos V_o, C_T y V_T son conocidos al finalizar el experimento.

2. *Curva de valoración*. Para calcular el valor del pH en función de V_T y dibujar posteriormente la *curva de valoración*, consideraremos de forma independiente las siguientes etapas.

a. Antes del primer punto de equivalencia
b. Primer punto de equivalencia
c. Entre el primero y segundo puntos de equivalencia
d. Segundo punto de equivalencia
e. Pasado el segundo punto de equivalencia

Además, utilizaremos los siguientes datos, V_o = 50 cm^3, $C_o = C_T = 10^{-1}$ $mol \cdot dm^{-3}$, $pK_{a1} = 5$ y $pK_{a2} = 10$ y además, las siguientes situaciones.

a. *Antes del primer punto de equivalencia*. Nos encontramos entre los puntos 1 y 2 del diagrama de la Fig. 3.16, donde podemos decir que las concentra-

ciones de las especies H^+, OH^- y A^{2-} son despreciables. En estas condiciones, despejando el término $[HA^-]$ de la expresión del principio de electroneutralidad, tendremos

$$[HA^-] = [Na^+] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

Por otra parte, las ecuaciones del balance de masas nos indican lo siguiente

$$[H_2A] = [H_2A]_{tot} - [HA^-] = \frac{C_o V_o}{V_{tot}} - \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

Aplicando ambas igualdades en la expresión de K_{a1}, tendremos

$$K_{a1} = \frac{\left(\frac{C_T V_T}{V_{tot}}\right)[H^+]}{\frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}}}$$

Tomando logaritmos y ordenando, esta expresión podrá escribirse de la siguiente forma

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{C_T V_T}{C_o V_o - C_T V_T}$$

Y aplicando finalmente los datos del problema, llegamos a la siguiente expresión

$$pH = 5 + \log \frac{V_T}{50 - V_T}$$

Esta ecuación válida cuando $0 < V_T < 50\ cm^3$ nos ha permitido obtener la primera parte de la curva de la Fig. 3.17. Además, en la zona en estudio existen los siguientes puntos singulares.

i. Punto inicial
ii. Primer punto de semineutralización

i. Punto inicial. En este punto, $V_T = 0$, nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig. 3.16, donde las concentraciones de las especies OH^- y A^{2-} son despreciables. Entonces, las expresiones del balance de masas y el principio de electroneutralidad, pueden escribirse de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [H_2A] + [HA^-] = [H_2A]$$
$$[H^+] = [HA^-]$$

Aplicando estas igualdades en la expresión de K_{a1}, tendremos

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a1} - \log [H_2A]_{tot}) \qquad (3.51)$$

y $$pH = \tfrac{1}{2}(5 - \log 10^{-1}) = 3{,}0$$

ii. Primer punto de semineutralización. Nos encontramos en el punto S_1 del diagrama de la Fig. 3.16, donde las concentraciones de las especies H^+ y OH^- se pueden considerar despreciables. Además, se cumple que

$$C_T V_T = \frac{1}{2} C_o V_o$$

Aplicando esta condición a la expresión de K_{a1}, tendremos

$$K_{a1} = \frac{\frac{1}{2} C_o V_o [H^+]}{C_o V_o - \frac{1}{2} C_o V_o}$$

y $$K_{a1} = [H^+] \quad \text{y} \quad pH = pK_{a1} = 5 \qquad (3.52)$$

b. *Primer punto de equivalencia*. Este punto corresponde a la neutralización del primer protón que convierte totalmente la especie H_2A en la forma HA^-. Hemos llegado al punto 2 del diagrama, donde las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad, toman la forma

$$[H_2A]_{tot} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$
$$\frac{C_T V_T}{V_{tot}} = [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

Ahora bien, a partir de ambas expresiones podremos escribir lo siguiente

$$[H_2A] - [A^{2-}] = \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}}$$

y, como en el *primer punto de equivalencia* se cumple que $C_T V_T = C_o V_o$, llegamos a la siguiente expresión

$$[H_2A] = [A^{2-}]$$

Aplicando esta condición a la expresión de K_{a2} y sustituyendo en la expresión de K_{a1}, tendremos

$$[H^+]^2 = K_{a1} \cdot K_{a2} \quad \text{y} \quad pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \qquad (3.53)$$

Sustituyendo por los valores de las constantes, veremos que el primer punto de equivalencia se alcanza cuando pH = 7,5, punto 2 de la Fig. 3.17.

c. *Entre el primero y segundo puntos de equivalencia*. Nos encontramos entre los puntos 2 y 3 del diagrama de la Fig. 3.16. En esta zona, las concentraciones de las especies H^+ y H_2A pueden considerarse despreciables y las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad podrán escribirse de la siguiente forma

Balance de masas $$[H_2A]_{tot} = \frac{C_o V_o}{V_{tot}} = [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$[Na^+] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

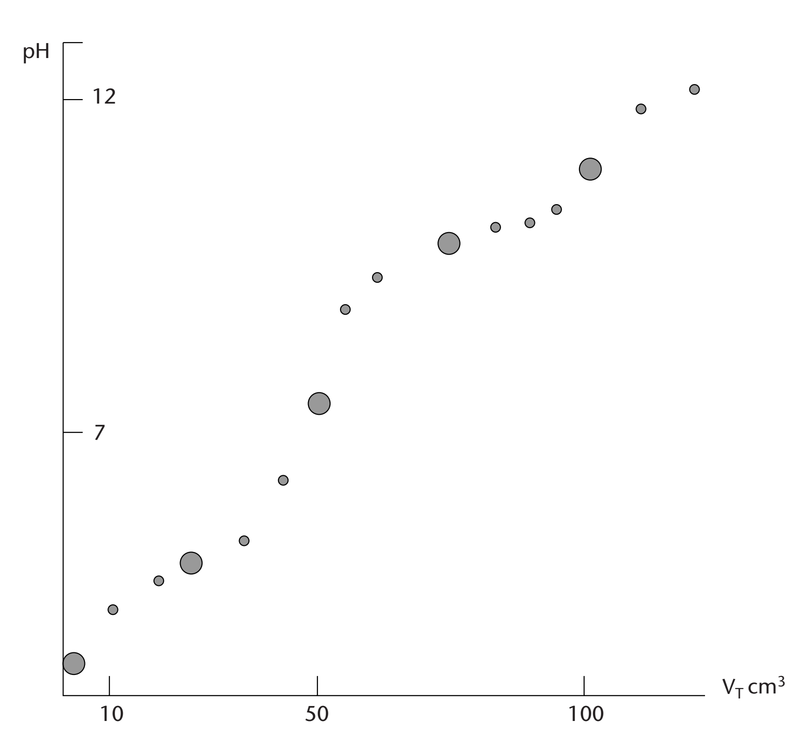


FIGURA 3.17 Curva de valoración de un ácido diprótico con una base fuerte.

Principio de electroneutralidad $[Na^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2\,[A^{2-}]$

Si ahora combinamos estas ecuaciones, tendremos

$$[HA^-] + [A^{2-}] = \frac{C_o V_o}{V_{tot}}$$

$$[HA^-] + 2[A^{2-}] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}} - [OH^-]$$

Y, a partir de estas expresiones, podemos llegar a las siguientes igualdades

$$[A^{2-}] = \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_{tot}} - [OH^-]$$

$$[HA^-] = [H_2A]_{tot} - [A^{2-}] = \frac{2C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}} + [OH^-]$$

Aplicando ambas igualdades en la expresión de K_{a2}, tomando logaritmos y ordenando, llegamos finalmente a la siguiente ecuación

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{\dfrac{C_T V_T - C_o V_o}{V_{tot}} - [OH^-]}{\dfrac{2C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}} + [OH^-]}$$

Y como antes de llegar al punto 3 del diagrama, la concentración de la especie OH^- es pequeña, podremos escribir

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{\dfrac{C_T V_T - C_o V_o}{V_{tot}}}{\dfrac{2C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}}}$$

y aplicando los datos del problema, llegamos finalmente, a la siguiente expresión

$$pH = 10 + \log \frac{V_T - V_o}{2V_o - V_T} = 10 + \log \frac{V_T - 50}{100 - V_T}$$

Esta expresión nos permitirá obtener el valor del pH entre los puntos 2 y 3 del diagrama logarítmico donde $50 < V_T < 100\ cm^3$. Además, la curva en este tramo presenta el siguiente punto singular.

Segundo punto de semineutralización. Nos encontramos en el punto S_2 del diagrama logarítmico, donde las concentraciones de las especies H_2A, H^+ y OH^-, son despreciables y además se cumplirá

$$C_T V_T = \frac{3}{2} C_o V_o$$

Aplicando esta igualdad a la expresión logarítmica de K_{a2} tendremos

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{\frac{3}{2} C_o V_o - C_o V_o}{2C_o V_o - \frac{3}{2} C_o V_o}$$

y simplificando, obtendremos las siguientes expresiones

$$K_{a2} = [H^+] \qquad y \qquad pH = pK_a = 10 \tag{3.54}$$

d. *Segundo punto de equivalencia*. Corresponde a la neutralización del segundo protón del ácido H_2A, se que transforma totalmente en la especie A^{2-}. Nos encontramos en el punto 3 del diagrama, donde las concentraciones de las especies H_2A y H^+ se pueden considerar despreciables. En estas condiciones, las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad, pueden escribirse de la siguiente forma

$$[H_2A]_{tot} = [HA^-] + [A^{2-}] = \frac{C_o V_o}{V_{tot}}$$

$$\frac{C_T V_T}{V_{tot}} = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

Y, a partir de estas ecuaciones, tendremos

$$[A^{2-}] = \frac{C_T V_T - C_o V_o}{V_{tot}} - [OH^-]$$

$$[HA^-] = \frac{2C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}} + [OH^-] \tag{3.55}$$

Aplicando ambas igualdades en la expresión de K_{a2} y teniendo en cuenta que la estequiometría de la ec. (3.50) nos indica que $C_T V_T = 2\ C_o V_o$, tendremos

$$K_{a2} = \frac{\frac{C_o V_o}{V_{tot}}[H^+]}{[OH^-]}$$

Tomando logaritmos y ordenando esta ecuación, llegamos finalmente a la siguiente expresión

$$pH = \frac{1}{2}\left(pK_{a2} + pK_w + \log \frac{C_o V_o}{V_{tot}}\right) \qquad (3.56)$$

Y reemplazando por los datos del problema, tendremos

$$pH = \frac{1}{2}\left(10 + 14 + \log \frac{50 \cdot 10^{-1}}{100}\right) = 11{,}3$$

Este valor corresponde al pH del punto 3 del diagrama logarítmico.

e. *Pasado el segundo punto de equivalencia*. Nos encontramos en el diagrama a la derecha del punto 3, donde vemos que sólo varían las concentraciones de los iones H^+ y OH^-. Esto quiere decir que el pH de la disolución está controlado por el desplazamiento a la derecha de la reacción

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Ahora bien, como $C_T V_T > 2\ C_o V_o$, el pH de la disolución se calculará mediante la siguiente ecuación

$$pH = pK_w - \log \frac{C_T V_T - 2 C_o V_o}{V_{tot}} \qquad (3.57)$$

Teniendo en cuenta los datos del problema

$$pH = 14 - \log 10^{-1} \frac{V_T - 100}{V_T + 100}$$

Esta ecuación, válida cuando $V_T > 100\ cm^3$, nos ha permitido obtener la última parte de la *curva de valoración* que se muestra en la Fig. 3.17.

3.10.2 Valoración de una base poliprótica con un ácido fuerte

Consideraremos la valoración de V_o cm^3 de una disolución de Na_2A, C_o $mol \cdot dm^{-3}$ con V_T cm^3 de ácido HCl, C_T $mol \cdot dm^{-3}$.

Partimos de una disolución que contiene ion A^{2-} y después de la primera adición de HCl, tiene lugar el siguiente conjunto de reacciones

Reacciones en disolución	$HCl = Cl^- + H^+$	
	$Na_2A = A^{2-} + 2\ H^+$	
	$H_2A = HA^- + H^+$	K_{a1}
	$HA^- = A^{2-} + H^+$	K_{a2}
	$H_2O = OH^- + H^+$	K_w

Consecuentemente, existirá un nuevo conjunto de especies en disolución y podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución Na^+, Cl^-, A^{2-}, HA^-, H_2A, H^+, OH^-

Balance de masas $$[Na_2A]_{tot} = [A^{2-}]_{tot} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = \frac{C_oV_o}{V_{tot}}$$

$$[Na^+] = 2 \quad [Na_2A]_{tot} = 2\,\frac{C_oV_o}{V_{tot}}$$

$$C_{HCl} = C_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{C_TV_T}{V_{tot}}$$

Principio de electroneutralidad $$[Na^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-] + [HA^-] + 2\,[A^{2-}]$$

En este caso, partimos del punto 3 del diagrama de la Fig. 3.16, nos movemos desde este punto inicial, hasta el punto 2 donde predomina la especie anfótera HA^- y seguimos la valoración hasta el punto 1, donde se alcanza el segundo *punto de equivalencia*, con formación completa de la especie H_2A.

Las reacciones que representan los dos procesos parciales de valoración, pueden escribirse de la siguiente forma

$$A^{2-} + H^+ = HA^- \qquad K_{a2}^{-1}$$

$$HA^- + H^+ = H_2A \qquad K_{a1}^{-1}$$

1. *Reacciones y estequiometría*. El proceso total, es decir, el paso del punto 3 al punto 1 del diagrama, se representará mediante la siguiente reacción

$$A^{2-} + 2\ H^+ = H_2A \qquad ß_2 = K_{a1}^{-1} \cdot K_{a2}^{-1}$$

Por ello, se cumplirá que $$[Na_2A]_{tot} = [A^{2-}]_{tot} = \frac{[HCl]_{tot}}{2}$$

Ahora bien, el diagrama de la Fig. 3.16 nos indica que al llegar al punto 1 las concentraciones de las especies OH^- y A^{2-} son despreciables mientras que $[H_2A] > [HA^-]$. Entonces, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_oV_o = \frac{C_TV_T}{2}$$

y $$C_o = \frac{C_TV_T}{2V_o}$$

Esta expresión nos permitirá determinar la concentración de la disolución problema ya que los términos V_o, C_T y V_T son conocidos al finalizar el experimento.

2. *Curva de valoración*. Consideraremos el diagrama de la Fig. 3.16 y supondremos los mismos datos numéricos que en el problema anterior. Como en casos anteriores, tendremos en cuenta las siguientes zonas significativas

a. Antes del primer punto de equivalencia
b. Primer punto de equivalencia
c. Entre el primero y segundo puntos de equivalencia
d. Segundo punto de equivalencia
e. Pasado el segundo punto de equivalencia

a. *Antes del primer punto de equivalencia*. Nos encontramos entre los puntos 3 y 2 del diagrama de la Fig. 3.16. Como en esta zona la concentración de la especie H^+ se puede considerar despreciable, las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad podrán escribirse de la siguiente forma

$$[HA^-] + [A^{2-}] = \frac{C_oV_o}{V_{tot}} = [A^{2-}]_{tot}$$

y

$$[HA^-] + 2[A^{2-}] = \frac{2C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} - [OH^-]$$

Y, a partir de estas expresiones, tendremos

$$[A^{2-}] = \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} - [OH^-]$$

$$[HA^-] = \frac{C_TV_T}{V_{tot}} + [OH^-]$$

Aplicando ambas igualdades a la expresión de K_{a2}, tomando logaritmos y ordenando, llegamos fácilmente a la siguiente expresión

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{\dfrac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} - [OH^-]}{\dfrac{C_TV_T}{V_{tot}} + [OH^-]} \qquad (3.58)$$

Esta ecuación nos permitirá obtener los valores pH-V_T para representar la curva de valoración entre los puntos 3 y 2 del diagrama. Si ahora consideramos los datos del problema, como la concentración de iones OH^- es muy pequeña, llegaremos finalmente a la siguiente ecuación

$$pH = 10 + \log \frac{50 - V_T}{V_T}$$

Esta expresión, válida cuando $0 < V_T < 50\ cm^3$, nos ha permitido obtener la primera parte de la curva de valoración de la Fig. 3.18.
Por otra parte, en la zona en estudio existen los siguientes puntos significativos.
i. Punto inicial
ii. Primer punto de semineutralización

i. Punto inicial. Nos encontramos en el punto 3 del diagrama de la Fig. 3.16, donde $V_T = 0$. Entonces, la ec. (3.58) podrá escribirse de la siguiente forma

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_o - [OH^-]}{[OH^-]}$$

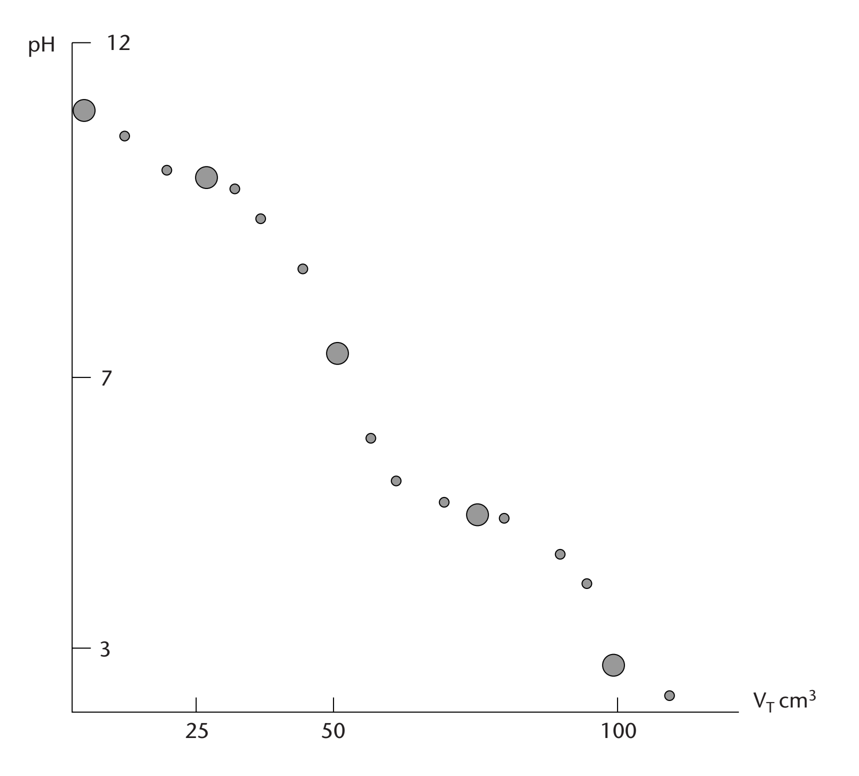


FIGURA 3.18 Curva de valoración de una base débil diprótica con un ácido fuerte.

Y, si consideramos que en el punto 3 del diagrama $C_oV_o/V_{tot} > [OH^-]$, podremos escribir

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_o}{[OH^-]} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_w + \log C_o)$$

y $$pH = \frac{1}{2}(10 + 14 - 1) = 11{,}5$$

Este valor corresponde al punto inicial de la curva de la Fig. 3.18.

ii. Primer punto de semineutralización. Nos encontramos en el punto S_2 del diagrama logarítmico, donde las concentraciones de las especies H^+, OH^- y H_2A, se pueden considerar despreciables. En estas condiciones, la ec. (3.58) podrá escribirse de la siguiente forma

$$K_{a2} = \frac{(C_oV_o - C_TV_T)[H^+]}{C_TV_T}$$

Y, como en el *primer punto de semineutralización* se cumple que $C_TV_T = \frac{1}{2}\, C_oV_o$, tendremos

$$K_{a2} = \frac{C_oV_o - \frac{1}{2}C_oV_o}{\frac{1}{2}C_0V_0}$$

y $$K_{a2} = [H^+] \qquad y \qquad pH = pK_{a2} = 10 \tag{3.59}$$

b. *Primer punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama de la Fig. 3.16, donde se ha completado la primera reacción de protonación de la base A^{2-}, que se transforma en el anfolito HA^-. En este punto, las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son despreciables y las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad podrán escribirse de la siguiente forma

Balance de masas $$\frac{C_oV_o}{V_{tot}} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

Principio de electroneutralidad $$\frac{2C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} = [HA^-] + 2\,[A^{2-}]$$

A partir de ambas ecuaciones podemos llegar a la siguiente expresión

$$[A^{2-}] - [H_2A] = \frac{C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}}$$

Ahora bien, como en el *primer punto de equivalencia* se cumple que, $C_TV_T = C_oV_o$, tendremos

$$[A^{2-}] = [H_2A]$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama. Entonces, llevando esta igualdad a la expresión de K_{a1} y sustituyendo en K_{a2}, tendremos

$$K_{a1}K_{a2} = [H^+]^2 \qquad \text{y} \qquad pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 7{,}5 \qquad \textbf{(3.60)}$$

c. *Entre el primero y el segundo puntos de equivalencia*. Nos encontramos entre los puntos 2 y 1 del diagrama de la Fig. 3.16. En esta zona, las concentraciones de las especies OH^- y A^{2-}, se pueden considerar despreciables. Entonces, podremos escribir el siguiente conjunto de expresiones

Balance de masas $$[Na^+] = 2\,[Na_2A]_{tot} = 2\,[A^{2-}]_{tot} = 2\,\frac{C_oV_o}{V_{tot}}$$

$$[A^{2-}]_{tot} = [HA^-] + [H_2A] = \frac{C_oV_o}{V_{tot}}$$

Principio de electroneutralidad $$2\,\frac{C_oV_o}{V_{tot}} + [H^+] = \frac{C_TV_T}{V_{tot}} + [HA^-]$$

A partir de estas expresiones, tendremos

$$[HA^-] = \frac{2C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} + [H^+]$$

$$[H_2A] = \frac{C_TV_T - C_oV_o}{V_{tot}} - [H^+]$$

Aplicando ambas igualdades a la expresión de K_{a1}, tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a1} + \log \frac{\dfrac{2C_oV_o - C_TV_T}{V_{tot}} + [H^+]}{\dfrac{C_TV_T - C_oV_o}{V_{tot}} - [H^+]} \qquad (3.61)$$

Esta ecuación nos permitirá obtener la *curva de valoración* antes de llegar al punto 1 del diagrama. Si ahora consideramos los datos del problema, esta ecuación se transformará en

$$\mathrm{pH} = 5 + \log \frac{2V_o - V_T}{V_T - V_o} = 5 + \log \frac{100 - V_T}{V_T - 50}$$

Evidentemente, esta expresión es válida cuando $50 < V_T < 100\ cm^3$ (Fig. 3.18). En la zona en estudio existe además el siguiente punto singular.

Segundo punto de semineutralización. Nos encontramos en el punto S_1 del diagrama, donde las concentraciones de las especies H^+, OH^- y A^{2-} se pueden considerar despreciables. Además, se cumple la siguiente condición

$$C_TV_T = \frac{3}{2}\, C_oV_o$$

Aplicando esta igualdad en la ec. (3.61), tendremos

$$\mathrm{pH} = 5 + \log \frac{2C_oV_o - \frac{3}{2}\, C_oV_o}{\frac{3}{2}\, C_oV_o - C_oV_o}$$

y $$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a1} = 5 \qquad (3.62)$$

d. *Segundo punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig. 3.16, donde las concentraciones de las especies OH^- y A^{2-} son despreciables. Ahora bien, como en este punto se cumple que $C_TV_T = 2\, C_oV_o$, podremos escribir

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a1} + \log \frac{\dfrac{2C_oV_o - 2C_oV_o}{V_{tot}} + [H^+]}{\dfrac{2C_oV_o - C_oV_o}{V_{tot}} - [H^+]}$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a1} + \log \frac{[H^+]}{\dfrac{C_oV_o}{V_{tot}} - [H^+]} \qquad (3.63)$$

Como $C_oV_o/V_{tot} > [H^+]$, haciendo operaciones y aplicando los datos del problema

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\left(5 - \log \frac{50 \cdot 10^{-1}}{100}\right) = 3{,}1$$

e. *Pasado el segundo punto de equivalencia*. Nos encontramos a la izquierda del punto 1 del diagrama, donde vemos que la línea $[H_2A]$ mantiene su ordenada prácticamente constante, mientras que las correspondientes a las líneas H^+ y OH^- varían progresivamente. Como $C_TV_T > C_oV_o$, podemos pensar que hay un exceso de ion H^+ y que en la disolución tiene lugar la siguiente reacción

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Entonces, nos encontramos en el caso de la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte y el pH de la disolución se calculará en cada punto mediante la siguiente ecuación

$$pH = -\log \frac{C_TV_T - 2C_oV_o}{V_{tot}} \qquad (3.64)$$

Reemplazando por los datos del problema, tendremos

$$pH = \log 10^{-1} \frac{V_T - 100}{50 + V_T}$$

Esta ecuación, válida cuando $V_T > 100$ cm^3, nos ha permitido dibujar la última parte de la curva de valoración de la Fig. 3.18.

3.11 ■ Indicadores ácido-base

Los indicadores ácido-base son, generalmente, compuestos de naturaleza orgánica que se comportan en disolución como protolitos débiles, que se caracterizan porque la forma ácida y la forma básica del par tienen colores diferentes. Esta propiedad se utiliza ampliamente en la química experimental, ya que este cambio de color nos sirve para determinar que una valoración ha finalizado.

De forma general, podemos decir que en una valoración se prepara la muestra, se añaden unas gotas del indicador y se inicia la adición de reactivo valorante desde la bureta. Cuando el indicador cambia de color, finaliza la valoración y hemos llegado al punto final.

La adición de unas gotas de indicador nos indica que su concentración será muy pequeña y el pH de la disolución vendrá determinado por la relación de concentraciones de las especies que se valoran. Esto se ve claramente en el diagrama de la Fig. 3.19, que nos presenta el caso de la valoración de un ácido débil HA de concentración total 10^{-2} mol · dm^{-3} con una base fuerte, utilizando una concentración de indicador de 10^{-6} mol · dm^{-3}.

En este diagrama veremos que las líneas que corresponden al par indicador están siempre debajo de las del par que se valora. Por otra parte, para entender el cambio de color de la disolución problema, podemos pensar que al iniciarse la valoración nos encontramos en el punto 1, donde la disolución problema tendrá el color a. En el curso del proceso de valoración nos movemos hacia el punto 2 del diagrama y si alcanzamos el punto B, la disolución problema adquirirá el color b, que suele ser totalmente diferente.

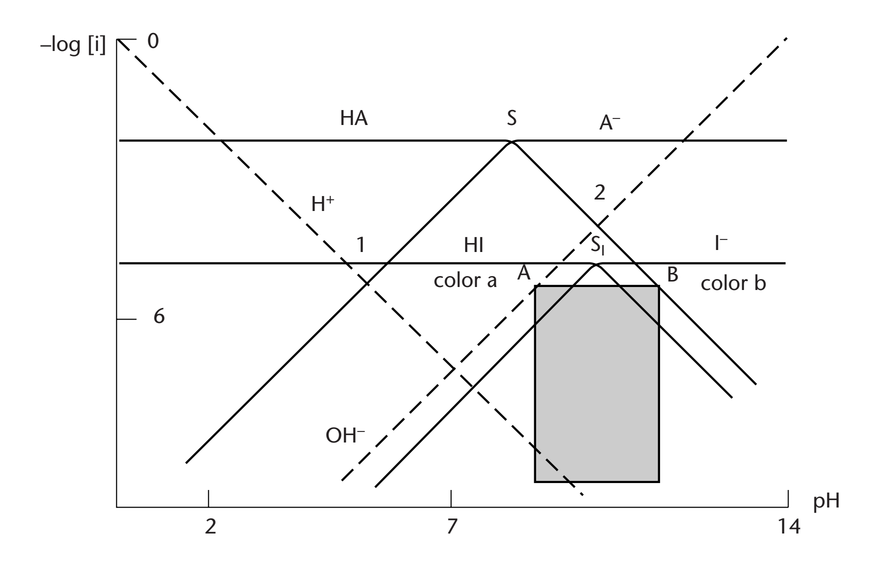


FIGURA 3.19 Diagramas logarítmicos para el estudio del comportamiento de un indicador ácido-base.

Para determinar de una forma más exacta las condiciones en que se produce el cambio de color y cómo debemos utilizar este cambio para determinar el punto final de una valoración, consideraremos que al disolver el indicador en agua tienen lugar las siguientes reacciones

$$\underset{\text{color a}}{HI} = \underset{\text{color b}}{I^-} + H^+ \qquad K_{a1}$$

$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

Ahora bien, la constante K_{aI} puede expresarse de la siguiente forma

$$K_{aI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]}$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$pH = pK_{aI} + \log \frac{[I^-]}{[HI]} \qquad (3.65)$$

Esta expresión nos permitirá determinar la forma del indicador que predomina a un pH dado y por consiguiente predecir con ayuda del diagrama de la Fig. 3.19 el color de la disolución. De todas formas, partimos del siguiente criterio. Es conocido que el ojo humano tiene una sensibilidad limitada para distinguir los componentes de una mezcla de colores. En este sentido, se suele aceptar, como norma general, que en el caso de una mezcla de colores complementarios sólo podemos percibir una de las formas coloreadas en presencia de la otra cuando están en una proporción de al menos el 10%. Desde este punto de vista, la aparición de los colores del indicador estará condicionada por las siguientes relaciones

$$\frac{[HI]}{[I^-]} > 10 \qquad \text{(color a)} \qquad (3.66)$$

$$\frac{[I^-]}{[HI]} > 10 \qquad \text{(color b)}$$

que nos indican que si la concentración del ácido es diez veces mayor que la de la base, se verá el color a (punto A del diagrama) y si la concentración de la base es 10 veces la del ácido se verá el color b (punto B).

Si ahora aplicamos estas condiciones a la ec. (3.65), tendremos

$$pH = pK_{aI} \pm 1 \tag{3.67}$$

Esto quiere decir que la transición del color a al color b (zona de transición o de viraje del indicador) se produce dentro de un intervalo de 2 unidades de pH, como nos indica la zona rayada del diagrama. En esta zona, la disolución problema adquiere un color que resulta de la mezcla de los colores a y b.

En la práctica, los intervalos de transición son variables y las *tablas de indicadores* recogen valores experimentales de estos intervalos que son menores que las dos unidades de pH prevista por la teoría. Parece ser que nuestra sensibilidad para apreciar los cambios de color no es uniforme a lo largo de todo el espectro visible, y el intervalo de transición no se distribuye de forma simétrica con respecto al valor de pK_{aI}. Pues bien, el punto medio de este intervalo se elige como punto de transición del indicador y el valor de su abscisa, que representamos por pH_{tr}, corresponde al pH del punto final de la valoración. De esta forma, podemos elegir como indicador más adecuado aquel que tiene un valor de pH_{tr} lo más próximo posible al valor del pH del punto de equivalencia del protolito que queremos valorar. En el caso que el intervalo de transición sea 2 unidades, el valor de pH_{tr} se alcanza cuando $pH = pK_{aI}$.

Desde esta perspectiva, dada la gran cantidad de indicadores ácido-base que existen (tabla de indicadores), siempre podremos elegir el indicador más adecuado para cada valoración, ya que tanto el pH del punto de equivalencia como el valor de pH_{tr} del indicador son conocidos antes de realizar el experimento.

Como ejemplo estudiaremos la utilidad de los indicadores fenolftaleína y rojo de metilo en la valoración de un ácido débil monoprótico de $pK_a = 5$.

a. *Indicador fenolftaleína*. Indica que al principio de la valoración nos encontramos en el punto 1 de la Fig. 3.20a, donde la disolución problema es incolora. Al aparecer las primeras trazas de color hemos alcanzado un punto del intervalo A-B en la zona rayada. Ahora bien, si tomamos el punto medio de este intervalo como punto final, tendremos $pH_{tr} = pH_f = 9{,}6$. Por otra parte, el punto de equivalencia de la valoración se alcanza en el punto 2 del diagrama, $pH = 8{,}5$. Esto nos indica que al producirse el cambio de color del indicador nos encontramos muy cerca del punto de equivalencia y por ello podemos considerar que la elección del indicador sería adecuada.

b. *Indicador rojo de metilo*. Si usáramos este indicador, partiríamos del punto 1, donde la disolución problema tiene un ligero tono rojo. Si ahora valoramos hasta alcanzar el punto medio del intervalo de transición, en la Fig. 3.20a, se cumpliría que $pH = pH_{tr} = pH_f = 5{,}3$. Ahora bien, como el punto de equivalencia se alcanza cuando $pH = 8{,}5$, en el punto 2 del diagrama, veremos que existe una gran distancia. En estas condiciones, el indicador propuesto no sería el más adecuado.

Como hemos dicho anteriormente, la concentración del indicador siempre debe ser pequeña (10^{-4}-10^{-5} mol · dm^{-3}) ya que de esta forma no interferirá las reacciones principales de valoración (Fig. 3.19). En este sentido, se ha comprobado que, en el caso de los indicadores de dos colores, el intervalo de transición no depende de su concentración total, si exceptuamos el hecho de que somos más sensibles al cambio de color si éste es menos intenso. Por otra par-

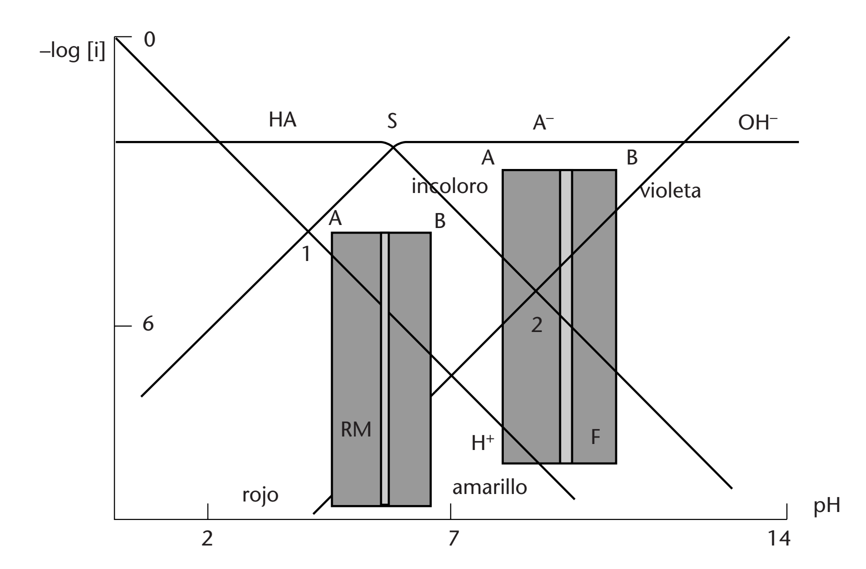


FIGURA 3.20a Diagrama logarítmico para el estudio del comportamiento de los indicadores rojo de metilo y fenolftaleína.

te, si el indicador tiene una sola forma coloreada, es decir, pasa de incoloro a coloreado o viceversa, se produce un cambio en la fuerza del color que depende de su concentración total. En este caso, el intervalo de pH de transición depende de la concentración total del indicador.

EJEMPLO ■ 3.1

Determinar los intervalos de transición del indicador fenolftaleína cuando se utiliza para determinar el punto final de la valoración de un ácido débil con una base fuerte. Consideraremos que el color violeta de la forma básica del indicador se percibe cuando su concentración es 10^{-6} $mol \cdot dm^{-3}$ y, además, que si la relación entre las concentraciones de la forma ácida a la básica es aproximadamente del 3% no se observarán más cambios de color. Realizaremos este ejercicio utilizando dos valores diferentes de la concentración total del indicador.

Si comenzamos por la disolución más concentrada, $C_{HI} = 10^{-4}$ $mol \cdot dm^{-3}$ (Fig. 3.20b), veremos fácilmente en el diagrama que el cambio de color se produce en el punto A, donde $[I^{2-}] = 10^{-6}$ $mol \cdot dm^{-3}$. En este punto se empieza a percibir el color violeta característico de la forma básica del indicador, que aumenta progresivamente su intensidad hasta alcanzar el punto C. Al llegar a este punto, la relación $[HI^{-}]/[I^{2-}] = 3\%$, es decir, de acuerdo con las condiciones del problema no se observará ningún otro cambio de color. Si ahora leemos en el diagrama los valores de las abscisas de los puntos A y C, podremos decir que el intervalo de transición del indicador estará comprendido entre los valores de pH = 7,3 y 9,8. Si ahora consideramos que $C_I = 10^{-5}$ $mol \cdot dm^{-3}$ (línea de trazos), el primer cambio de color se producirá en el punto B y, al llegar al punto C, la solución mantendrá siempre su color violeta. Esto quiere decir que el intervalo de transición de color se produce entre los puntos B y C, es decir entre los valores de pH 8,4 y 9,8.

Finalmente, es interesante indicar que en el trabajo de laboratorio es frecuente la utilización de los llamados *indicadores mixtos,* que consisten en una mezcla de un indicador ácido-base y un colorante inerte. Este colorante suele

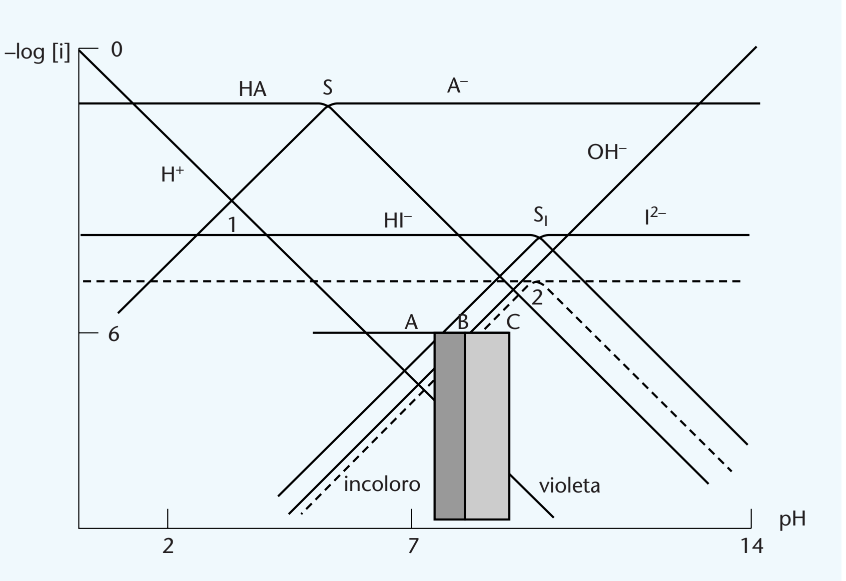


FIGURA 3.20b Diagrama logarít-mico del indicador fenolftaleína a dos con-centraciones diferentes.

tener un color complementario del que se produce en la transición del indicador. De esta forma, cuando se alcanza el punto final, el indicador adquirirá su color característico. De todas formas, la presencia del colorante inerte aporta una tonalidad gris a la disolución que hace que el cambio de color se observe de una forma mucho más nítida. Así, una mezcla del *indicador amarillo de metilo* y del *colorante azul de metileno* en relación de 5/3 muestra una coloración grisácea alrededor de pH = 3,8, que se transforma en violeta en la zona más ácida y en azul en la zona básica.

A veces, los indicadores son ácidos o bases polipróticas, que constituyen sistemas ácido-base cuyas formas pueden presentar distintos colores. Así, si el indicador es un ácido diprótico, existirán las especies H_2I, HI^- y I^{2-}, cada una con su color característico. Ahora bien, si la especie anfótera HI^- tiene un color diferente de los colores de las especies H_2I y I^{2-}, el indicador presentará dos intervalos de transición diferentes en torno a los puntos pH = pK_{a1}[I] y pH = pK_{a2}[I]. Si estos valores están suficientemente separados, los cambios de color podrán apreciarse de forma nítida, como ocurre en el caso del *indicador azul de timol*. Si los valores de pK_{aI} están muy próximos entre sí, sólo se observará un cambio de color, que indica que el color predominante pasará del color de la forma H_2I al color de la especie I^{2-}.

3.12 ■ Cálculo del error sistemático

El *error sistemático* se produce cuando, al realizar una valoración, el punto final no coincide con el punto de equivalencia. Este hecho es frecuente en los procesos de valoración con *indicador visual* ya que pocas veces coinciden los cambios de color del indicador con la posición del punto de equivalencia. Por esta razón se acostumbra calcular el error sistemático, que nos da una idea del porcentaje de error asociado a la realización de un proceso ácido-base.

Para obtener expresiones matemáticas sencillas que nos permitan calcular el *error de valoración*, utilizando los diagramas logarítmicos, estudiaremos diferentes ejemplos que están relacionados con procesos conocidos.

3.12.1 Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Consideraremos la valoración de V_o cm^3 del ácido fuerte HCl, C_o $mol \cdot dm^{-3}$ con una disolución de NaOH, C_T $mol \cdot dm^{-3}$, y supondremos que el punto final no coincide con el punto de equivalencia. Entonces, el *error sistemático* podrá expresarse de la siguiente forma

$$E_S = \text{moles de base fuerte añadida} - \text{moles de ácido en la muestra}$$

Ahora bien, como el valor del volumen total es común, cuando nos encontremos en el punto final podremos escribir

$$E_S = [NaOH]_{tot,\,f} - [HCl]_{tot,\,f} = [Na^+]_{tot,\,f} - [Cl^-]_{tot,\,f} \qquad (3.68)$$

Si ahora consideramos las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad, pensando que nos encontramos en el punto final de la valoración, podremos escribir

Balance de masas	$[HCl]_{tot,f} = [Cl^-]_{tot,f} = [Cl^-]_f$	(3.69)
	$[NaOH]_{tot,f} = [Na^+]_{tot,f} = [Na^+]_f$	
Principio de electroneutralidad	$[Na^+]_f + [H^+]_f = [OH^-]_f + [Cl^-]_f$	(3.70)
	$[Na^+]_f - [Cl^-]_f = [OH^-]_f - [H^+]_f$	

Aplicando esta expresión en la ec. (3.68), tendremos,

$$E_S = [OH^-]_f - [H^+]_f$$

Y, como partimos de una disolución de HCl, C_o $mol \cdot dm^{-3}$, el *porcentaje de error* podrá expresarse de la siguiente forma:

$$\%\, E_S = \frac{[OH^-]_f - [H^+]_f}{C_o} \times 100 \qquad (3.71)$$

En esta fórmula, C_o es un dato del problema y los valores de los términos $[OH^-]_f$ y $[H^+]_f$ se calcularán como ordenadas de las líneas correspondientes en el punto final de la valoración (punto $pH = pH_{tr}$).

EJEMPLO ■ 3.2

Queremos valorar 50 cm^3 de una disolución de HCl, 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$, con NaOH, 1,0 $mol \cdot dm^{-3}$, usando fenolftaleína como indicador. ¿Cuál será el % de error de este procedimiento?

Suponemos que el indicador fenolftaleína cambia de color cuando $pH = pH_{tr} = 9{,}6$. Por otra parte, la Fig. 3.21 nos indica que en el punto de equivalencia (punto 2) el pH es 9,9. Entonces, si consideramos los cortes de la zona rayada con las líneas del diagrama, tendremos

$$pH_f = 9{,}6 \qquad [OH]_f = 10^{-4{,}4} \qquad [H^+]_f = 10^{-9{,}6}$$

Aplicando estos valores a la ec. (3.71), tendremos

$$\%E_S = \frac{10^{-4,4} - 10^{-9,6}}{10^{-2}} \times 100 = 0,39\%$$

A pesar de que el *punto final* está algo alejado del punto de equivalencia el error de valoración es pequeño, lo que nos indica que el procedimiento experimental es adecuado y puede llevarse a la práctica de forma satisfactoria.

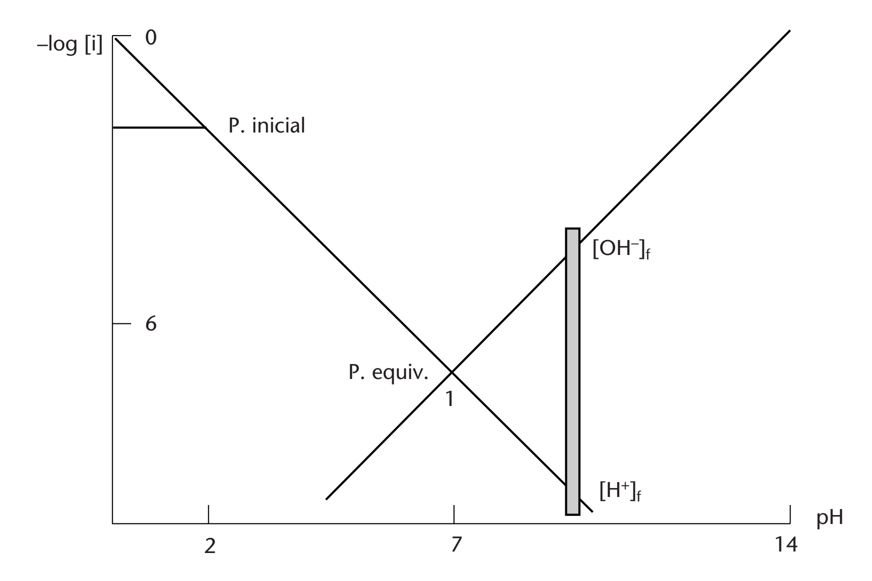


FIGURA 3.21 Diagrama logarítmico para el cálculo del error en una valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.

3.12.2 Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte

Consideraremos la valoración de V_o cm^3 de una base fuerte, NaOH, C_o mol · dm^{-3}, con una disolución de HCl, C_T mol · dm^{-3} y supondremos que el punto final no coincide con el punto de equivalencia. Entonces, el *error de valoración* podrá expresarse de la siguiente forma

$$E_S = \text{moles ácido fuerte añadido} - \text{moles base fuerte en la muestra}$$

Y, dividiendo por el volumen total, podremos escribir

$$E_S = [HCl]_{tot,f} - [NaOH]_{tot,f} = [Cl^-]_{tot,f} - [Na^+]_{tot,f} \qquad (3.72)$$

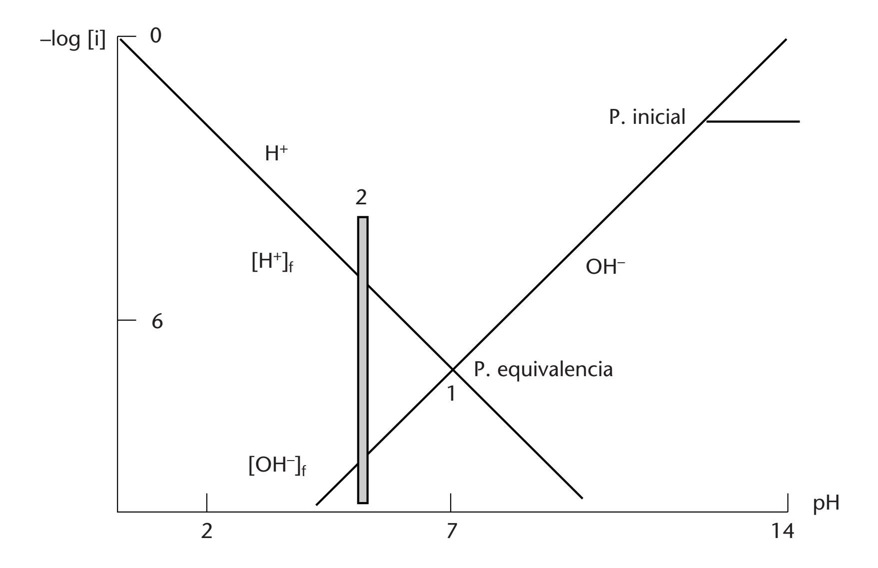


FIGURA 3.22 Diagrama logarítmico para el cálculo del error de valoración de una base fuerte con un ácido fuerte.

Si ahora consideramos las ecuaciones del balance de masas y del principio de electroneutralidad, pensando que nos encontramos en el punto final de la valoración, podremos escribir

Balance de masas $[HCl]_{tot,f} = [Cl^-]_{tot,\,f} = [Cl^-]_f$ **(3.73)**

$[NaOH]_{tot,f} = [Na^+]_{tot,f} = [Na^+]_f$

Principio de electroneutralidad $[Na^+]_f + [H^+]_f = [OH^-]_f + [Cl^-]_f$ **(3.74)**

$[Cl^-]_f - [Na^+]_f = [H^+]_f - [OH^-]_f$

Aplicando estas expresiones a la ec. (3.72), tendremos

$$E_S = [H^+]_f - [OH^-]_f$$

Y, como partimos de una disolución de NaOH, C_o mol · dm^{-3}, el porcentaje de error podrá expresarse de la siguiente forma

$$\%E_S = \frac{[H^+]_f - [OH^-]_f}{C_o} \times 100 \qquad \textbf{(3.75)}$$

EJEMPLO ■ 3.3

Queremos valorar 50 cm^3 de una disolución de NaOH, 10^{-2} mol · dm^3, con HCl, 1,0 mol · dm^{-3} usando rojo de metilo como indicador. ¿Cuál será el porcentaje de error de este procedimiento?

Suponemos que el indicador rojo de metilo cambia de color cuando pH = pH_{tr} = 5,0. Entonces, el diagrama de la Fig. 3.22 nos indica lo siguiente

$$pH_f = 5{,}0 \qquad [OH]_f = 10^{-9} \qquad [H^+]_f = 10^{-5}$$

Aplicando estos valores a la ec. (3.75), tendremos

$$\%E_s = \frac{10^{-5} - 10^{-9}}{10^{-2}} \times 100 = 0{,}1\%$$

El error de valoración es menor en este caso, ya que el indicador cambia de color (punto 1) más cerca del punto de equivalencia (punto 2).

3.12.3 Valoración de un ácido débil monoprótico con una base fuerte

Consideraremos la valoración de V_o cm^3 de un ácido débil monoprótico, HA, C_o $mol \cdot dm^{-3}$, con una disolución de NaOH, C_T $mol \cdot dm^{-3}$, y supondremos que el punto final no coincide con el punto de equivalencia. Entonces, el *error de valoración* podrá expresarse de la siguiente forma

$$E_S = \text{moles base fuerte añadida} - \text{moles ácido débil en la muestra}$$

y, dividiendo por el volumen total, tendremos

$$E_S = [NaOH]_{tot,f} - [HA]_{tot,f} \quad (3.76)$$

Ahora bien, en el punto final de la valoración podemos considerar las siguientes expresiones

Balance de masas $[HA]_{tot,f} = [HA]_f + [A^-]_f$ **(3.77)**

$[NaOH]_{tot,f} = [Na^+]_{tot,f} = [Na^+]_f$

Principio de electroneutralidad $[Na^+]_f + [H^+]_f = [OH^-]_f + [A^-]_f$ **(3.78)**

A partir de estas expresiones podremos llegar a la siguiente expresión

$$[NaOH]_{tot,f} - [HA]_{tot,f} = [OH^-]_f - [H^+]_f - [HA]_f \quad (3.79)$$

Y, sustituyendo en la ec. (3.76), tendremos

$$E_S = [OH^-]_f - [H^+]_f - [HA]_f$$

Finalmente, el porcentaje de error podrá expresarse de la siguiente forma

$$\% E_S = \frac{[OH^-]_f - [H^+]_f - [HA]_f}{C_o} \times 100 \quad (3.80)$$

Y si consideramos que en la mayoría de los casos el término $[H^+]_f$ es despreciable en el punto final, la expresión anterior podrá simplificarse de la siguiente forma

$$\% E_s = \frac{[OH^-]_f - [HA]_f}{C_o} \times 100 \quad (3.81)$$

EJEMPLO ■ 3.4

Queremos valorar 50 cm^3 de una disolución de 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$ de un ácido débil monoprótico HA ($pK_a = 5$), con NaOH, 1,0 $mol \cdot dm^{-3}$ usando azul de timol como indicador. ¿Cuál será el porcentaje de error de este procedimiento?

Suponemos que el indicador azul de timol cambia de color cuando pH = $pH_{tr} = 8{,}9$. Entonces, nos situamos en el punto 3 del diagrama de la Fig 3.23, que nos indica lo siguiente

$$pH_{tr} = pH_f = 8{,}9 \qquad [OH]_f = 10^{-5{,}1}$$
$$[AH]_f = 10^{-8{,}0} \qquad [H^+]_f = 10^{-8{,}9}$$

Y aplicando estos valores a la ec. (3.81), tendremos

$$\%E_S = \frac{10^{-5{,}1} - 10^{-8{,}0}}{10^{-2}} \times 100 = 0{,}08\%$$

Este resultado nos indica que la valoración puede llevarse a la práctica sin problemas ya que el error sistemático es muy pequeño. El signo positivo nos informa que el indicador cambia de color (punto 3) después de que se alcance el punto de equivalencia (punto 2).

3.12.4 Valoración de una base débil monoprótica con un ácido fuerte

Consideraremos la valoración de V_o cm^3 de una base débil monoprótica, A^-, C_o $mol \cdot dm^{-3}$, con una disolución de HCl, C_T $mol \cdot dm^{-3}$, y supondremos que el punto final no coincide con el punto de equivalencia. Entonces, el *error de valoración* podrá expresarse de la siguiente forma

$$E_S = \text{moles ácido fuerte añadido} - \text{moles base débil en la muestra}$$

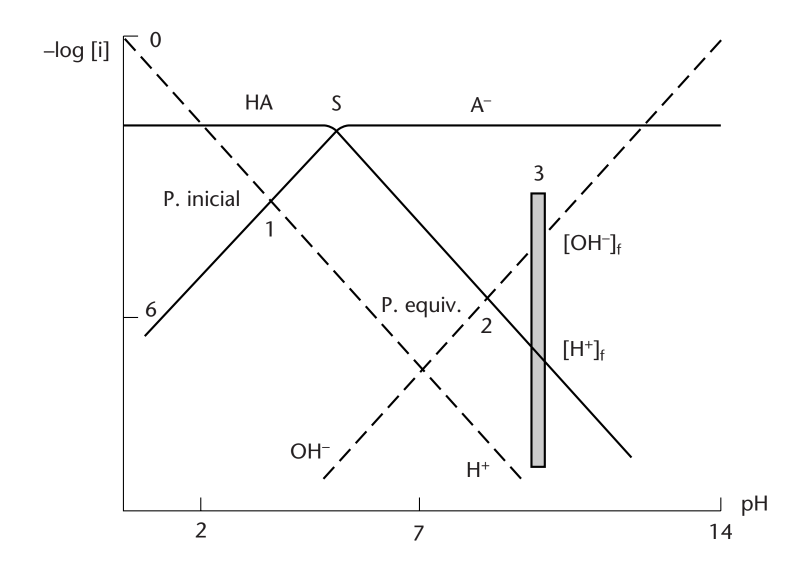


FIGURA 3.23 Diagrama logarítmico para el cálculo del error de la valoración de un ácido débil con una base fuerte.

y, dividiendo por el volumen total, tendremos

$$E_S = [HCl]_{tot,f} - [A^-]_{tot,f} \qquad (3.82)$$

Ahora bien, en el punto final de la valoración podemos considerar las siguientes expresiones

Balance de masas

$$[NaA]_{tot,f} = [A^-]_{tot,f} = [HA]_f + [A^-]_f \qquad (3.83)$$
$$[Na^+]_{tot,f} = [Na^+]_f = [NaA]_{tot,f} = [HA]_f + [A^-]_f$$
$$[HCl]_{tot,f} = [Cl^-]_{tot,f} = [Cl^-]_f$$

Principio de electroneutralidad

$$[Na^+]_f + [H^+]_f = [OH^-]_f + [A^-]_f + [Cl^-]_f \qquad (3.84)$$

A partir de estas expresiones podremos llegar a la siguiente expresión

$$[HCl]_{tot,f} - [A^-]_{tot,f} = [H^+]_f - [OH^-]_f - [A^-]_f \qquad (3.85)$$

Y, sustituyendo en la ec. (3.82), tendremos

$$E_S = [H^+]_f - [OH^-]_f - [A^-]_f \qquad (3.86)$$

Por ello, el porcentaje de error podrá expresarse de la siguiente forma

$$\%E_S = \frac{[H^+]_f - [OH^-]_f - [A^-]_f}{C_o} \times 100 \qquad (3.87)$$

Finalmente, si consideramos que en la mayoría de los casos el término $[OH^-]_f$ es despreciable en el *punto final*, la expresión anterior podrá simplificarse de la siguiente forma

$$\%E_S = \frac{[H^+]_f - [A^-]_f}{C_o} \times 100 \qquad (3.88)$$

EJEMPLO ■ 3.5

Queremos valorar 50 cm^3 de una disolución de 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$ de NH_3 (pK_a = 9,3), con HCl, 1,0 $mol \cdot dm^{-3}$ usando rojo de metilo como indicador. ¿Cuál será el porcentaje de error de este procedimiento?

Suponemos que el indicador rojo de metilo cambia de color cuando pH = pH_{tr} = 5,0. Entonces, nos situamos en el punto 3 del diagrama de la Fig 3.24, que nos indica lo siguiente:

$$pH_{tr} = pH_f = 5{,}0 \qquad [H^+]_f = 10^{-5,0}$$
$$[OH]_f = 10^{-9,0} \qquad [NH_3]_f = 10^{-6,0}$$

Y aplicando estos valores en la ec. (3.88), tendremos

$$\%E_S = \frac{10^{-5,0} - 10^{-6,0}}{10^{-2}} \times 100 = 0,1\%$$

Este resultado nos indica que la valoración puede llevarse a la práctica sin problemas ya que el error sistemático es pequeño.

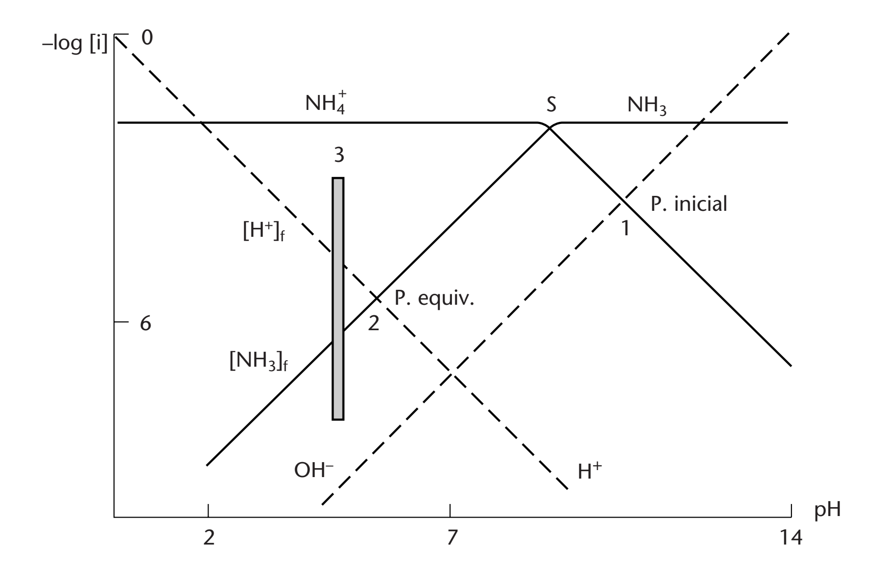


FIGURA 3.24 Diagrama logarítmico para el cálculo del error de la valoración de una base débil con un ácido fuerte.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

CAPÍTULO

4

Capacidad tampón y reacciones ácido-base

4.1 ■ Introducción

Una vez hemos visto las aplicaciones de las reacciones ácido-base tanto en la preparación de disoluciones tampón como en el estudio de los procesos de valoración más importantes, dedicaremos este capítulo a tratar, más detalladamente, la relación entre las características de los protolitos y su utilización práctica. Por ello, definiremos la capacidad tampón de una disolución, posteriormente estudiaremos la variación de la capacidad tampón de un par ácido-base en función del pH y finalmente obtendremos las funciones de la capacidad tampón de diversos protolitos monopróticos.

Trataremos también la relación entre la capacidad tampón de una disolución y las formas de las curvas de valoración, y, con la ayuda de los diagramas logarítmicos de concentración, obtendremos las curvas de valoración teóricas de distintos procesos ácido-base.

4.2 ■ Estudio de la capacidad tampón

Sabemos que al añadir C_B moles de una base fuerte a una disolución de un protolito cualquiera se produce inmediatamente una variación del pH. A partir de este hecho, la variación de pH de una disolución por mol de base fuerte añadida nos indica la capacidad tampón ß, que se define matemáticamente de la siguiente forma

$$ß = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{\Delta C_B}{\Delta pH} \tag{4.1}$$

Según esta expresión, ß será siempre positiva ya que, si añadimos iones OH^-, aumentarán simultáneamente los términos C_B y pH mientras que, si añadimos iones H^+, disminuirán en el mismo sentido los términos C_B y pH. Es decir, los términos ΔC_B y ΔpH son simultáneamente ambos positivos o ambos negativos y, por consiguiente, su cociente ß será siempre positivo.

Por otra parte, podemos decir también que un alto valor de ß corresponde a una disolución que está bien tamponada y será necesario añadir cantidades grandes de iones H^+ o OH^- para producir un cambio pequeño de pH. Por el contrario, si ß tiene un valor bajo, diremos que la disolución está poco tamponada y que pequeñas adiciones de iones H^+ o OH^- pueden producir grandes cambios en el valor del pH.

Para estudiar la variación de la capacidad tampón de una disolución de un protolito en el intervalo de pH de 0 a 14, vamos a partir del siguiente supuesto teórico. Consideramos una disolución de una de un par ácido base a-b, y supongamos que vamos variando el valor del pH, mediante la adición de iones OH^-, procedentes de una disolución de la base fuerte NaOH, cuya concentración total es C_{NaOH} $mol \cdot dm^{-3}$.

En estas condiciones, nos encontramos con un problema de una mezcla de protolitos y, cuando se alcance el equilibrio, podremos escribir las siguientes expresiones.

Reacciones en disolución

$$NaOH = Na^+ + OH^-$$
$$a = b + H^+ \qquad K_a$$
$$H_2O = OH^- + H^+ \qquad K_w$$

Especies en disolución	Na^+, a, b, OH^-, H^+
Balance de masas	$C_{Na^+} = [Na^+] = C_{NaOH}$ $C = [a] + [b]$
Principio de electroneutralidad	$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [b]$

Y, a partir de ellas, podemos obtener la siguiente ecuación:

$$C_{NaOH} = -[H^+] + [OH^-] + [b] \qquad (4.2)$$

Si ahora aplicamos esta expresión en la ec. (4.1), la capacidad tampón podrá expresarse de la siguiente forma

$$ß = -\frac{d[H^+]}{dpH} + \frac{d[OH^-]}{dpH} + \frac{d[b]}{dpH}$$

Multiplicando y dividiendo cada uno de los términos del segundo miembro de esta ecuación por $d[H^+]$ y ordenando tendremos

$$ß = \frac{d[H^+]}{d[H^+]}\frac{-d[H^+]}{dpH} + \frac{d[OH^-]}{d[H^+]}\frac{d[H^+]}{dpH} + \frac{d[b]}{d[H^+]}\frac{d[H^+]}{dpH}$$

Ahora bien, como $dpH/d[H^+] = -1/[H^+] \log e$, podremos escribir lo siguiente

$$\frac{d[H^+]}{dpH} = -\frac{1}{\log e}\cdot[H^+] \qquad (4.3)$$

$$ß = \frac{1}{\log e}\left([H^+]\frac{d[H^+]}{d[H^+]} - [H^+]\frac{d[OH^-]}{d[H^+]} - [H^+]\frac{d[b]}{d[H^+]}\right)$$

Para transformar esta expresión en otra que sea más fácil de manejar, desarrollaremos sus dos últimos términos. Así, teniendo en cuenta la expresión de K_w, podremos escribir

$$[H^+]\frac{d[OH^-]}{d[H^+]} = [H^+]\frac{d(K_w[H^+]^{-1})}{d[H^+]} = -K_w[H^+]^{-1} \qquad (4.4)$$

Por otra parte, para transformar el término $([H^+]d[b])/d[H^+]$, partamos de las siguientes expresiones

$$C = [a] + [b]$$

$$K_a = \frac{[b][H^+]}{[a]}$$

que nos permiten escribir lo siguiente

$$K_a = \frac{[b][H^+]}{C-[b]}$$

$$[b] = \frac{K_aC}{K_a + [H^+]}$$

Ahora bien, a partir de esta última expresión tendremos

$$\frac{d[b]}{d[H^+]} = \frac{-K_a C}{(K_a + [H^+])^2}$$

Esta igualdad puede transformarse como sigue

$$\frac{d[b]}{d[H^+]} = \frac{-\frac{[b][H^+]}{[a]} C}{\left(\frac{[b][H^+]}{[a]} + [H^+]\right)^2} = -\frac{[a][b]}{C}[H^+]^{-1} \qquad (4.5)$$

Y, a partir de esta expresión, llegamos a la siguiente ecuación

$$[H^+]\frac{d[b]}{d[H^+]} = \frac{-[a][b]}{C} \qquad (4.6)$$

Finalmente, como el primer término de la ec. (4.3) es igual a $[H^+]$, aplicando las ecs. (4.4) y (4.6) en la expresión de ß, tendremos

$$ß = 2,3\left([H^+] + [OH^-] + \frac{[a][b]}{C}\right) \qquad (4.7)$$

Esta expresión nos permitirá calcular la capacidad tampón de cualquier disolución de un protolito monoprótico, en función del pH.

Aunque esta expresión parece algo complicada y de difícil manejo, su utilización es extremadamente sencilla si nos apoyamos en los diagramas logarítmicos de concentración. De hecho, las simplificaciones de cálculo que proporcionan los diagramas nos permitirán determinar la capacidad tampón de una disolución de una composición dada y obtener la función ß = f(pH). Esta función nos describirá la evolución de los valores de ß/2,3 en todo el intervalo de pH.

Obtengamos ahora la función ß = f(pH) para una serie de protolitos tipo.

4.2.1 Disoluciones de ácidos o bases fuertes

En estas disoluciones no existe ningún protolito débil y por tanto [a] = [b] = 0. Entonces, la ec. (4.7) se transformará en

$$ß = 2,3([H^+] + [OH^-]) \qquad (4.8)$$

y

$$\log\frac{ß}{2,3} = \log([H^+] + [OH^-]) \qquad (4.9)$$

Para obtener la función log (ß/2,3 – pH) del sistema H_2O utilizaremos el diagrama logarítmico de la Fig. 4.1 y haremos las siguientes consideraciones.

Zona ácida. En esta zona, la concentración de iones OH^- es despreciable y las ecs. (4.8) y (4.9) tomarán la siguiente forma

$$ß = 2,3[H^+]$$

y

$$\log\frac{ß}{2,3} = \log[H^+]$$

Es decir, a la izquierda del punto 1, la línea que representa la capacidad tampón coincide con la línea $[H^+]$ del diagrama logarítmico (Fig. 4.1). En este diagrama la línea continua representa la especie H^+ mientras que la línea rayada, que hemos pintado ligeramente por encima, corresponde a la función ß/2,3.

Zona básica. El diagrama logarítmico de la Fig. 4.1 nos indica que en esta zona la concentración de ion H^+ es despreciable y las ecs. (4.8) y (4.9) podrán escribirse de la siguiente forma

$$ß = 2{,}3[OH^-]$$

y

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\ [OH^-]$$

Es decir, a la derecha del punto 1, la función log ß/2,3 coincide con la línea OH^- del diagrama logarítmico (Fig 4.1).

Zona neutra. Consideraremos el punto 1 del diagrama, donde se cumple $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol · dm^{-3} y la ec. (4.8) podrá escribirse de la siguiente forma

$$ß = 2 \cdot 2{,}3[H^+] = 2 \cdot 2{,}3[OH^-]$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos:

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\ [H^+] + \log\ 2 = \log\ [OH^-] + 0{,}3 = -7 + 0{,}3$$

Es decir, la función de la capacidad tampón presenta un mínimo en el punto 1 del diagrama, situado 0,3 unidades logarítmicas por encima de la intersección de las líneas H^+ y OH^-.

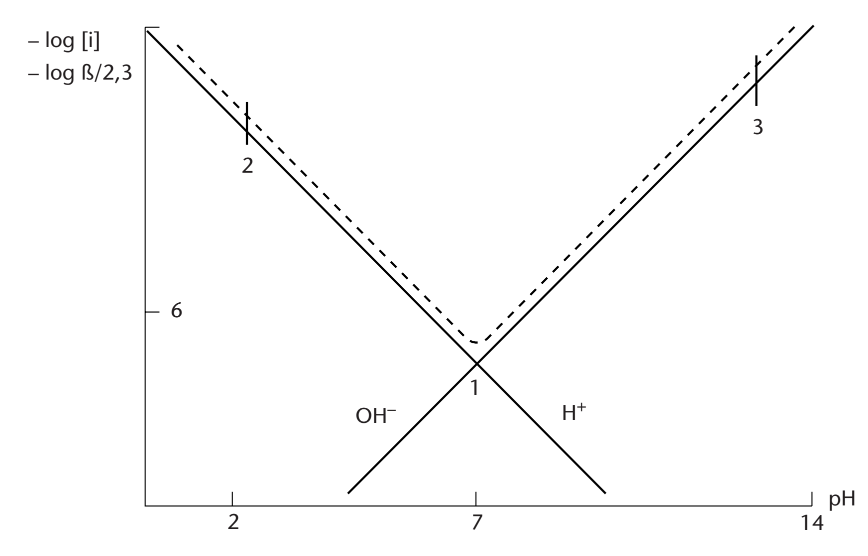


FIGURA 4.1 Diagrama logarítmico y función capacidad tampón del sistema agua.

Finalmente, resumiremos estos cálculos diciendo que para representar la función log ß = f(pH) es necesario considerar las siguientes ecuaciones

$$\text{Zona ácida} \qquad \log \frac{ß}{2,3} = -\,pH$$

$$\text{Zona básica} \qquad \log \frac{ß}{2,3} = -\,14 + pH$$

$$H_2O\ (\text{Punto 1}) \qquad \log \frac{ß}{2,3} = \log\,[H^+] + 0,3 = \log\,[OH^-] + 0,3$$

Estas ecuaciones nos han permitido obtener la línea punteada sobre el diagrama logarítmico de la Fig. 4.1.

4.2.2 Disoluciones de ácidos o bases débiles

Si consideramos una disolución del par $HA\text{-}A^-$ con una concentración total de C moles · dm^{-3}, la ec. (4.7) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\frac{ß}{2,3} = \left([H^+] + [OH^-] + \frac{[HA][A^-]}{C}\right) \qquad (4.10)$$

Para determinar la forma de la función log ß/2,3, utilizaremos el diagrama logarítmico de la Fig. 4.2. Por razones prácticas, partiremos del punto S y posteriormente iremos estudiando las zonas a la derecha y a la izquierda de dicho punto.

1. *Zona de* $pH \leq pK_a$. Nos movemos desde el punto S a la parte izquierda del diagrama logarítmico, donde podemos considerar las siguientes situaciones.

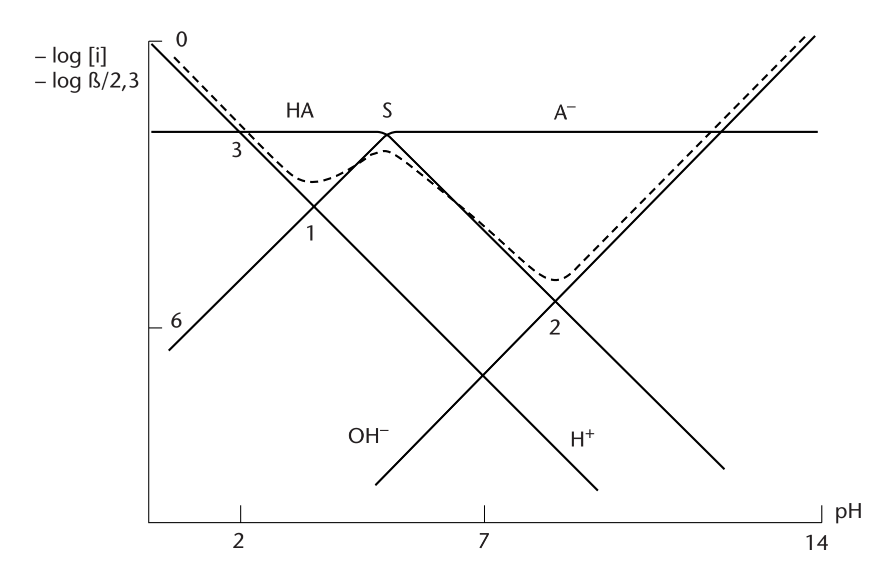


FIGURA 4.2 Diagrama logarítmico y función capacidad tampón de par $HA\text{-}A^-$.

a. $pH = pK_a$. En este punto se cumple la siguiente condición

$$[HA] = [A^-] = \frac{C}{2}$$

Sustituyendo en la ec. (4.10), tendremos

$$\frac{ß}{2,3} = [H^+] + [OH^-] + \frac{C}{4}$$

Ahora bien, en el punto S del diagrama logarítmico de la Fig. 4.2, las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son despreciables y esta última expresión se transformará en

$$\log \frac{ß}{2,3} = \log C - 0,6$$

Es decir, la ordenada de la función log ß/2,3 se situará en el diagrama logarítmico 0,3 unidades por debajo de la intersección de las líneas HA y A^-.

b. $pH < pK_a$. Nos movemos a la izquierda del punto S, donde se pueden presentar las siguientes situaciones

b_1. $[A^-] > [H^+]$. Corresponde al intervalo de pH comprendido entre los puntos S y 1. En esta zona, las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son despreciables y la ec. (4.10) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\frac{ß}{2,3} = \frac{[HA][A^-]}{C}$$

Ahora bien, como el diagrama logarítmico nos indica que $[HA] \approx [HA]_{tot} = C$, tendremos

$$\log \frac{ß}{2,3} = \log [A^-] \qquad (4.11)$$

Es decir, la función log ß/2,3 coincide con la línea A^- del diagrama logarítmico.

b_2. $[A^-] = [H^+]$. Nos encontramos en el punto 1 del diagrama logarítmico, donde podemos considerar que $[OH^-]$ es despreciable y, además, $[HA] = C$. En estas condiciones, la ec. (4.10) tomará la siguiente forma

$$\frac{ß}{2,3} = [H^+] + [A^-]$$

Ahora bien, como en el punto 1 se cumple que $[H^+] = [A^-]$, tendremos

$$\log \frac{ß}{2,3} = \log [H^+] + \log 2 = \log [A^-] + 0,3 \qquad (4.12)$$

Es decir, la ordenada de la función log ß/2,3 se encuentra 0,3 unidades logarítmicas por encima del punto de intersección de las líneas H^+ y A^-.

b_3. $[A^-] < [H^+]$. Corresponde a la zona situada a la izquierda del punto 1, donde podemos considerar que las concentraciones de las especies A^- y OH^-

son despreciables. Además, como podemos suponer que [HA] = C, la ec. (4.10) tomará la siguiente forma

$$\frac{ß}{2{,}3} = [H^+]$$
$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\ [H^+]$$

Es decir, la línea log ß/2,3 coincide con la línea H^+ del diagrama logarítmico.

2. *Zona de pH > pK$_a$*. Nos encontramos a la derecha del punto S del diagrama logarítmico, donde podemos suponer que la concentración de ion H^+ es despreciable. En estas condiciones, la ec. (4.10) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\left([OH^-] + \frac{[HA][A^-]}{C}\right) \tag{4.13}$$

Ahora bien, como en casos anteriores consideraremos diferentes situaciones

a. [HA] > [OH^-]. Corresponde en el diagrama al intervalo de pH comprendido entre los puntos S y 2. Por ello, podemos considerar que la concentración de la especie OH^- es despreciable y, además, [A^-] = C. En estas condiciones, la ec. (4.13) se transformará en

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log[HA] \tag{4.14}$$

Es decir, la línea que representa la función log ß/2,3 coincide con la línea HA del diagrama logarítmico.

b. [HA] = [OH^-]. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde se cumple, además, que [A^-] = C. En estas condiciones, la ec. (4.13) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\ [OH^-] + \log\ 2 = \log\ [HA] + 0{,}3 \tag{4.15}$$

Es decir, la ordenada de la función log ß/2,3 está situada 0,3 unidades logarítmicas por encima del punto de intersección de las líneas HA y OH^-.

c. [HA] < [OH^-]. Nos situamos a la derecha del punto 2 del diagrama. En esta zona podemos considerar que la concentración de la especie HA es despreciable y además que [A^-] = C. En estas condiciones, la ec. (4.13) se transformará en

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\ [OH^-] \tag{4.16}$$

Es decir, la línea que representa la función log ß/2,3 coincide con la línea OH^- del diagrama logarítmico.

Finalmente, la Fig. 4.2 que nos muestra la forma de la función log ß/2,3 en todo el intervalo de pH, que ha sido obtenida uniendo los puntos y tramos correspondientes a las distintas situaciones.

4.2.3 Disoluciones de ácidos y bases polipróticas

En el caso de los ácidos y bases protolitos la expresión de la capacidad tampón es algo más complicada, aunque su deducción matemática sigue un procedimiento idéntico al expuesto para los monopróticos.

Así, para un sistema ácido-base que se ajuste al siguiente esquema,

$$a = b + nH^+ \qquad (4.17)$$

se puede deducir fácilmente que la capacidad tampón viene dada por la siguiente expresión

$$ß = 2{,}3\left([H^+] + [OH^-] + \sum \frac{n^2[a][b]}{C}\right) \qquad (4.18)$$

donde el sumatorio incluye todas las reacciones que puedan expresarse según el esquema (4.17).

Así, si disolvemos la forma H_2A en agua, tendremos que considerar las siguientes reacciones

$$H_2A = A^{2-} + 2H^+ \qquad n = 2$$
$$H_2A = HA^- + H^+ \qquad n = 1$$
$$HA^- = A^{2-} + H^+ \qquad n = 1$$

Y, a partir de ellas, la ec. (4.18) podrá escribirse de la siguiente forma

$$ß = 2{,}3\left([H^+] + [OH^-] + \frac{4[H_2A][A^{2-}] + [H_2A][HA^-] + [HA^-][A^{2-}]}{C}\right) \qquad (4.19)$$

A partir de esta expresión y del diagrama de la Fig 4.3, determinaremos la forma de la función log ß/2,3 a lo largo de todo el intervalo de pH. Como anteriormente, dividiremos el espacio de pH en distintas zonas, tomando como referencia los valores de pK_a.

1. *Zona de* $pH < pK_{a1}$. Nos encontramos a la izquierda del punto S_1 del diagrama logarítmico donde las concentraciones de las especies OH^- y A^{2-} son despreciables. Además, se cumplirá que $[H_2A] = [H_2A]_{tot} = C$. En estas condiciones, la ec. (4.19) se transformará en

$$\log ß/2{,}3 = \log\left([H^+] + [HA^-] + \frac{[HA^-][A^{2-}]}{C}\right) \qquad (4.20)$$

Ahora bien, en la zona de pH que estamos considerando se presentarán las siguientes situaciones

a. $[H^+] > [HA^-]$. Nos encontramos a la izquierda del punto 1 del diagrama, donde los términos $[HA^-]$ y $[HA^-][A^{2-}]$ pueden considerarse despreciables. En estas condiciones, la ec. (4.20) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\,[H^+]$$

Es decir, la función log ß/2,3 coincide con la línea $[H^+]$ del diagrama logarítmico.

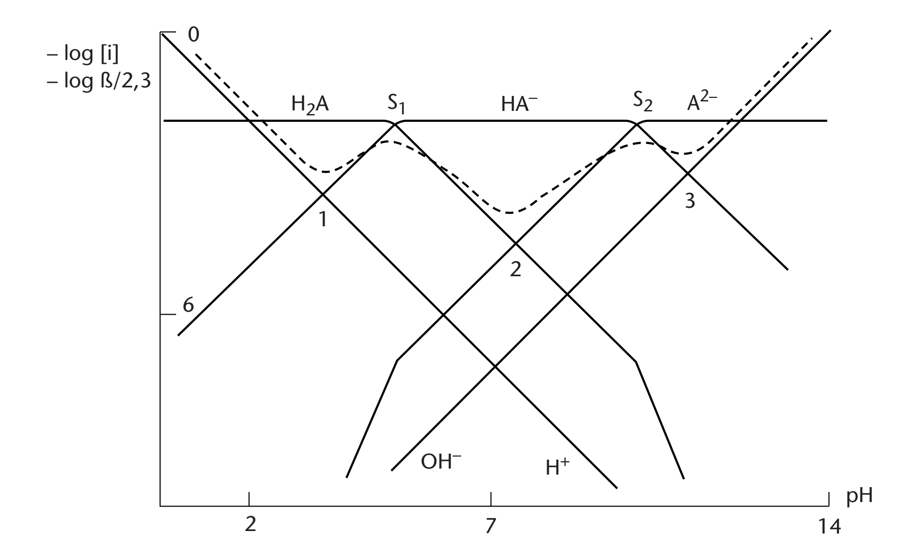


FIGURA 4.3 Diagrama logarítmico y función capacidad tampón del sistema H_2A.

b. $[H^+] = [HA^-]$. Nos encontramos en el punto 1 del diagrama donde el término $[HA^-]\ [A^{2-}]$ / C se puede considerar despreciable. Entonces, la ec. (4.20) se transformará en

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\ ([H^+] + [HA^-]) = \log\ [H^+] + 0{,}3$$

Es decir, la ordenada de la función log ß/2,3 se encuentra situada 0,3 unidades por encima del punto de intersección de las líneas H^+ y HA^-.

c. $[H^+] < [HA^-]$. Nos encontramos entre los puntos 1 y S_1 donde las concentraciones de las especies OH^- y A^{2-} se pueden considerar despreciables. Entonces, la ec. (4.20) se convertirá en

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\ ([H^+] + [HA^-]) = \log\ [HA^-]$$

Es decir, la función log ß/2,3 coincide con la línea [HA] del diagrama logarítmico.

2. *Zona* $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$. Nos situamos entre los puntos S_1 y S_2. En esta zona podemos distinguir las siguientes situaciones.

a. $pH = pK_{a1}$. Nos encontramos en el punto S_1 del diagrama, donde las concentraciones de las especies H^+, OH^- y A^{2-} pueden considerarse despreciables. En estas condiciones tendremos

$$[H_2A] + [HA^-] = C \qquad y \qquad [H_2A] = [HA^-] = \frac{C}{2}$$

Y aplicando esta igualdad a la ec. (4.19) tendremos

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \frac{\log\left(4 \cdot \frac{C}{2} \cdot [A^{2-}] + \frac{C}{2} \cdot \frac{C}{2} + \frac{C}{2}[A^{2-}]\right)}{C}$$

y como la concentración de la especie A^{2-} es muy pequeña podremos despreciar los sumandos que la contengan y escribir lo siguiente

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log C - \log 4 = \log C - 0{,}6$$

Es decir, la ordenada de la función log ß/2,3 se encuentra situada 0,3 unidades por debajo de la intersección de las líneas H_2A y HA^-.

b. $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$. Nos encontramos pasado el punto S_1 y antes de llegar al punto S_2 del diagrama donde las concentraciones de las especies H^+ y OH^- son despreciables. Además, podemos considerar que $[HA^-] = C$ y escribir la ec. (4.19) de la siguiente forma

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log \frac{4[H_2A][A^{2-}]+[H_2A][HA^-]+[HA^-][A^{2-}]}{C} \qquad \textbf{(4.21)}$$

Simplificando esta expresión, tendremos

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\left(\frac{4[H_2A][A^{2-}]}{C} + [H_2A] + [A^{2-}]\right)$$

Ahora bien, podemos ver en el diagrama que el término $4\,[H_2A][A^{2-}]\,/\,C$ es en primera aproximación menor que $[H_2A] + [A^{2-}]$, y entonces, podremos escribir

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log([H_2A] + [A^{2-}])$$

A partir de este punto, podremos considerar las siguientes situaciones.

b₁. $[H_2A] > [A^{2-}]$. Nos encontramos entre los puntos S_1 y 2, donde vemos que la línea H_2A está siempre por encima de la línea A^{2-}. Entonces, la ec. (4.21) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\,[H_2A]$$

Es decir, la función log ß/2,3 coincide con la línea H_2A del diagrama.

b₂. $[H_2A] = [A^{2-}]$. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama y la ec. (4.21) tomará la forma

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\,[H_2A] + 0{,}3 = \log[A^{2-}] + 0{,}3$$

Es decir, la ordenada de la función log ß/2,3 se encuentra situada a 0,3 unidades por encima del punto de intersección de las líneas $[H_2A]$ y $[A^{2-}]$.

b₃. $[H_2A] < [A^{2-}]$. Nos encontramos entre los puntos 2 y S_2 del diagrama donde la concentración de la especie H_2A es cada vez menor mientras que la línea A^{2-} asciende de forma progresiva. Ante estas circunstancias, la ec. (4.21) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\,[A^{2-}]$$

Es decir, la función log ß/2,3 coincide con la línea A^{2-} del diagrama logarítmico.

c. pH = pK_{a2}. Nos encontramos en el punto S_2 donde las concentraciones de las especies H^+ y OH^- se pueden considerar despreciables.

Ahora bien, en el punto S_2 se cumple,

$$[HA^-] + [A^{2-}] = C \qquad y \qquad [HA^-] = [A^{2-}] = \frac{C}{2}$$

Entonces, aplicando esta última igualdad en la ec. (4.21), tendremos

$$\log \frac{ß}{2,3} = \log\left(2[H_2A] + \frac{[H_2A]}{2} + \frac{C}{4}\right)$$

y, como $[H_2A]$ es muy pequeña, esta expresión se transformará en

$$\log \frac{ß}{2,3} = \log\ C - \log\ 4 = \log\ C - 0,6$$

Es decir, la ordenada de la función log ß/2,3 está situada 0,3 unidades por debajo del punto S_2.

4. *Zona* pH > pK_{a2}. Nos encontramos a la derecha del punto S_2 donde las concentraciones de las especies H_2A y H^+ son despreciables. Además podemos suponer que $[A^{2-}] = C$ y escribir la ec. (4.19) de la siguiente forma:

$$\log\ ß/2,3 = \log\left([OH^-] + 4[H_2A] + \frac{[H_2A][HA^-]}{C} + [HA^-]\right) \qquad (4.22)$$

como la concentración de la especie H_2A es pequeña, podremos escribir

$$\log \frac{ß}{2,3} = \log\ ([OH^-] + [HA^-]) \qquad (4.23)$$

A partir de este punto, consideraremos las siguientes situaciones

a. $[HA^-] > [OH^-]$. Nos encontramos entre los puntos S_2 y 3, donde la ec. (4.23) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log \frac{ß}{2,3} = \log\ [HA^-]$$

Es decir, la función log ß/2,3 coincide con la línea HA^- del diagrama.

b. $[HA^-] = [OH^-]$. Nos encontramos en el punto 3 del diagrama y escribiremos la ec. (4.23) de la siguiente forma

$$\log \frac{ß}{2,3} = \log\ [OH^-] + 0,3 = \log\ [HA^-] + 0,3$$

Es decir, la ordenada de la función log ß/2,3 en el punto 3 se encuentra 0,3 unidades por encima del punto de intersección de las líneas HA^- y OH^-.

c. [HA⁻] < [OH⁻]. Nos encontramos a la derecha del punto 3, donde la concentración de la especie HA^- es cada vez más pequeña. En estas condiciones, la ec. (4.23) se transformará en

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\,[OH^-]$$

Es decir, a la derecha del punto 3, la función log ß/2,3 coincide con la línea OH^- del diagrama logarítmico. La función log ß/2,3 completa que aparece en la Fig. 4.3 ha sido obtenida uniendo los distintos puntos y tramos.

4.3 Cálculos de pH utilizando la función ß

Una vez construidos algunos diagramas de la capacidad tampón, realizaremos algunos ejemplos sencillos que nos permitan ilustrar los cálculos aproximados del pH de una disolución, utilizando la gráfica de la función log ß/2,3.

Ejemplo 4.1

Determinar la capacidad tampón de cada una de las siguientes disoluciones:
a) H_2O; b) HCl, $5 \cdot 10^{-3}$ mol · dm^{-3}; NaOH, $3 \cdot 10^{-2}$ mol · dm^{-3}; d) HCl, 10^{-2} mol · dm^{-3} + HAc, 10^{-2} mol · dm^{-3}; e) NaAc, 10^{-2} mol · dm^{-3}; f) HAc, 10^{-2} mol · dm^{-3} + NaAc, 10^{-2} mol · dm^{-3}.

a. H_2O. Nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig 4.1, donde

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = -6{,}7 \qquad \text{y} \qquad ß = 2{,}3 \cdot 10^{-6{,}7} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$$

b. HCl. Nos encontramos sobre el punto 2 del diagrama, donde,

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = -2{,}3 \qquad \text{y} \qquad ß = 2{,}3 \cdot 10^{-2.3} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$$

Este valor nos indica que la capacidad tampón de una disolución de un ácido fuerte es generalmente alta.

c. NaOH. Nos encontramos en el punto 3 del diagrama, donde podemos leer lo siguiente

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = -1{,}52 \qquad \text{y} \qquad ß = 2{,}3 \cdot 10^{-1{,}7} = 6{,}9 \cdot 10^{-2}$$

Es decir, la capacidad tampón de una disolución de una base fuerte es generalmente alta.

d. HCl + HAc. Nos encontramos en el punto 3 del diagrama de la Fig 4.2, donde [HAc] = 10^{-2}, pH = 2 y, además,

$$\log \frac{ß}{2{,}3} = \log\,[H^+] = -2 \qquad \text{y} \qquad ß = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$$

Es decir, la capacidad tampón de la mezcla es alta y viene determinada por la presencia de una gran cantidad de iones H^+.

e. NaAc. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde,

$$\log \frac{ß}{2,3} = -5,3 \qquad y \qquad ß = 2,3 \cdot 10^{-5,3} = 1,2 \cdot 10^{-5}$$

Es decir, la capacidad tampón de la disolución es muy pequeña como corresponde a uno de los puntos de equivalencia del par HAc-Ac^-.

f. HAc + NaAc. Nos encontramos en el punto S del diagrama, donde

$$\log \frac{ß}{2,3} = -2,6 \qquad y \qquad ß = 2,3 \cdot 10^{-2,6} = 5,7 \cdot 10^{-3}$$

Es decir, el valor de ß es alto, ya que corresponde a una mezcla de un ácido débil y una base débil en su punto de máximo tamponamiento.

EJEMPLO ■ 4.2

Si a cada una de las disoluciones anteriores añadimos

a. 10^{-3} mol · dm^{-3} de NaOH
b. 10^{-3} mol · dm^{-3} de HCl

¿Qué variaciones de pH se producirán?

Partiendo de la expresión (4.1) y despreciando los efectos de dilución, podremos escribir

$$\Delta pH = \frac{\Delta C_B}{ß} \qquad (4.24)$$

En esta ecuación conocemos tanto ß como las cantidades de H^+ y OH^- añadidas, por lo que el cálculo de la variación de pH es, como se verá inmediatamente, muy sencillo

b. HCl. Como $ß = 1,2 \cdot 10^{-2}$, tendremos

$$\Delta pH = \frac{10^{-3}}{1,2 \cdot 10^{-2}} = 0,083$$

el pH final de la disolución será,

$$pH_f = pH_i \pm \Delta pH$$

como $pH_i = 2,3$ y $\Delta pH = 0,083$, tendremos

Adición de HCl $\quad pH_f = 2,3 - 0,083 = 2,2$
Adición de NaOH $\quad pH_f = 2,3 + 0,083 = 2,4$

c. NaOH. Sabemos que $ß = 4,6 \cdot 10^{-2}$. Entonces,

$$\Delta pH = \frac{10^{-3}}{6,9 \cdot 10^{-2}} = 0,01$$

Esta variación es tan pequeña que se puede considerar despreciable. Así, el valor original pH = 12,3, se mantiene prácticamente constante tanto después de la adición del ácido como la de la base.

d. HCl + HAc. $\Delta pH = C_B / 2{,}3 \cdot 10^{-2} = 10^{-3}/2{,}3 \cdot 10^{-2} = 4{,}3 \cdot 10^{-2}$
Es decir, la disolución está tan tamponada que la variación de pH es insignificante.

f. HAc-NaAc. Estamos sobre el punto de máximo tamponamiento, donde

$$ß = 9 \cdot 10^{-2} \qquad \Delta pH = \frac{10^{-3}}{5{,}7 \cdot 10^{-2}} = 0{,}02$$

En estas condiciones, el pH final de la mezcla será,

Adición de HCl $\quad pH_f = pK_a - 0{,}02 = pK_a$

Adición de NaOH $\quad pH_f = pK_a + 0{,}02 = pK_a$

Esto nos indica que, al encontrarnos en el punto de máximo tamponamiento del par, el valor del pH permanecerá prácticamente constante y aproximadamente igual al pK_a. Los apartados a y e no han sido incluidos porque corresponden a puntos de equivalencia que están en zonas donde la función ß no es continua.

4.4 Capacidad tampón y curvas de valoración

En el capítulo anterior hemos visto que las curvas de valoración de distintos tipos de protolitos tienen formas diferentes. Ello quiere decir que, si examinamos con cierto detalle una curva de valoración, podremos saber qué tipo de protolito se ha valorado (fuerte o débil, monoprótico o poliprótico) y, además, determinar su concentración inicial y el valor aproximado del pK_a del par al que pertenece.

También sabemos que, cuando se conoce la concentración total de un protolito y el valor de pK_a, podemos obtener fácilmente tanto el diagrama logarítmico como la función de la *capacidad tampón* y representar esquemáticamente la *curva de valoración*.

Pues bien, para relacionar las características ácido-base de cualquier protolito con la forma de su curva de valoración, consideraremos más detalladamente la información que nos proporcionan tanto los diagramas logarítmicos como las funciones de la capacidad tampón.

La idea de este procedimiento es considerar que partimos de una disolución de un protolito y seguimos su proceso de valoración mediante un diagrama logarítmico. De esta forma podremos conocer los valores de pH en los puntos más significativos de la valoración. Si ahora, en una gráfica aparte, representamos estos valores de pH frente a la variable a (número de moles añadidos / número de moles de protolito en la muestra), tendremos una serie de

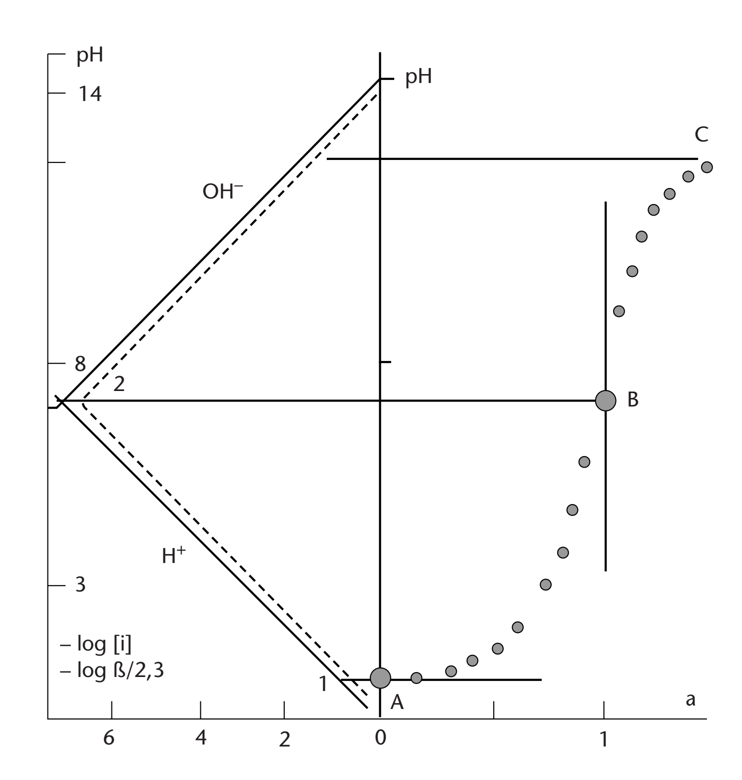


FIGURA 4.4 Diagrama logarítmico, función de la capacidad tampón y curva de valoración de un ácido fuerte.

puntos que unidos de la mejor forma posible, constituyen una *curva de valoración* esquemática del proceso que estamos estudiando.

Para realizar esta tarea, construiremos en primer lugar el diagrama logarítmico invertido del par en estudio y su correspondiente función –log ß/2,3. Es decir, representaremos las ecuaciones de las distintas líneas del diagrama colocando el valor de pH como ordenadas y los valores – log [i] y log ß/2,3 en el eje de abscisas. En un espacio contiguo, que reservamos para la curva de valoración, se representa el pH en el eje ordenadas frente a la variable a, en el de abscisas (Fig. 4.4).

Una vez dibujado este espacio, nos colocamos en el punto de partida, y vamos siguiendo la valoración en el diagrama y proyectando los distintos valores de pH desde el diagrama a la zona de la curva. Es decir, obtenemos los valores de pH de los puntos inicial, de semineutralización y de equivalencia por lectura directa en el diagrama logarítmico y los colocamos como ordenadas de los correspondientes puntos de la curva. Al mismo tiempo trazaremos las pendientes de la curva de valoración siguiendo la evolución de la función de la capacidad tampón con el pH. Hay que recordar, que la función de la capacidad tampón ($ß = dC_B/dpH$) es la inversa de la pendiente de la curva de valoración (dpH/dC_B). De esta forma, cuando la función ß sea mínima, la pendiente de la curva de valoración será máxima y, si ß tiene un valor máximo, la pendiente de la curva alcanzará el valor mínimo.

Finalmente, siguiendo el procedimiento operativo descrito, obtendremos las curvas de valoración aproximadas de algunos procesos ácido-base conocidos.

4.4.1 Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Como ya sabemos, esta valoración puede ser representada por la siguiente reacción

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Pues bien, utilizando el diagrama logarítmico y la función ß de la Fig. 4.4, obtendremos los valores de pH y ß en los puntos más significativos.

a. *Punto inicial*. Si $C_o = 10^{-1}$, nos encontramos en el punto 1 del diagrama. Ahora bien, como en este punto a = 0, tendremos el punto A de la curva cuyas coordenadas son pH = 1 y a = 0.
b. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde pH = 7. Además, como a = 1, el valor del pH nos indica la ordenada del punto de equivalencia en la curva (punto B). Por otra parte, como la función ß/2,3 tiene su valor mínimo en el punto 2, la pendiente de la curva en el punto B deberá tender a su valor máximo. Esto se confirma experimentalmente recordando que los saltos de pH más grandes se producen en las proximidades del punto de equivalencia.
c. *Pasado el punto de equivalencia*. Nos encontramos a la derecha del punto 2 del diagrama, en la zona de predominio de la especie OH^-. En esta zona, a > 1 y el pH de la disolución viene determinado por la siguiente expresión

$$pH = 14 + \log 10^{-1} + \log (a - 1)$$

Ahora bien, si volvemos al diagrama, veremos que $[OH^-]$ = ß/2,3 por lo que podemos distinguir dos situaciones. En las zonas muy próximas al punto de equivalencia la concentración de ion OH^- es todavía pequeña y se observará una pendiente alta en la curva de valoración. No obstante, a medida que aumenta la variable a, la capacidad tampón de la disolución también aumentará y se producirá una disminución en la pendiente de la curva que tiende a un valor próximo a cero. De hecho, cuando a > 1,5, la expresión anterior nos indica que pH tiende a un valor de pH constante = 13.

4.4.2 Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte

En este caso, el proceso de valoración puede ser representado mediante la siguiente ecuación

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

Ahora bien, teniendo en cuenta el diagrama logarítmico de la Fig. 4.5, podremos obtener la siguiente información

a. *Punto inicial*. Si partimos de una disolución de NaOH, 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$, nos encontraremos en el punto 1 del diagrama, donde pH = 12. Ahora bien, como en este punto a = 0, tendremos el punto A de la curva, cuyas coordenadas son a = 0 y pH = 12. En este punto, la función log ß/2,3 tiene un valor bastante alto, lo que nos hace suponer que la pendiente a la curva en este punto ha de tender a cero.

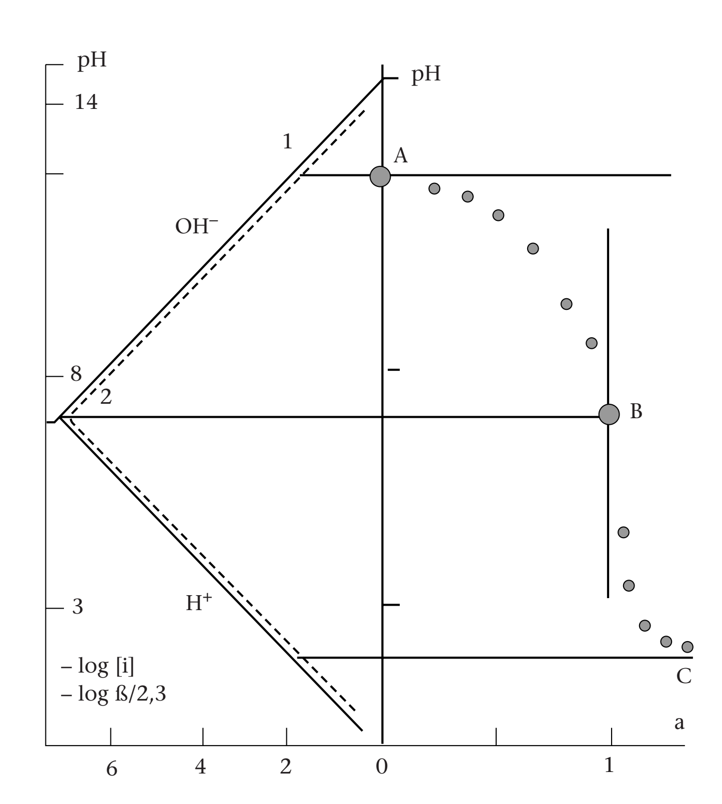


FIGURA 4.5 Diagrama logarítmico, función de la capacidad tampón y curva de valoración de una base fuerte.

b. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama logarítmico, donde pH = 7. Ahora bien, como a = 1, nos trasladaremos hasta el punto B de la curva, cuyas coordenadas son a = 1 y pH = 7. Por otra parte, la función log ß/2,3, presenta un mínimo, que nos permite decir que la pendiente de la curva en este punto tenderá a infinito.

c. *Pasado el punto de equivalencia*. Nos indica el diagrama logarítmico que nos vamos moviendo hacia la zona que se encuentra a la izquierda del punto 2. En esta zona, a > 1 y el pH de cada punto de la valoración puede calcularse mediante la siguiente expresión

$$pH = \log C_o + \log (a - 1)$$

Por otra parte, la función de la capacidad tampón aumenta continuamente. De todas formas, en la primera parte, se observan unos cambios más acusados en la zona próxima al punto de equivalencia mientras que, cuando nos vamos alejando de este punto, el crecimiento es más constante y sostenido. Esto nos hace pensar que la pendiente de la curva irá decreciendo al principio hasta llegar a una zona, cuando a > 1,5, donde su valor se mantiene constante y tan pequeño que prácticamente tiende a cero, mientras que pH ≈ 2.

4.4.3 Valoración de un ácido débil monoprótico con una base fuerte

La reacción que representa este proceso de valoración puede escribirse de la siguiente forma

$$HA + OH^- = A^- + H_2O$$

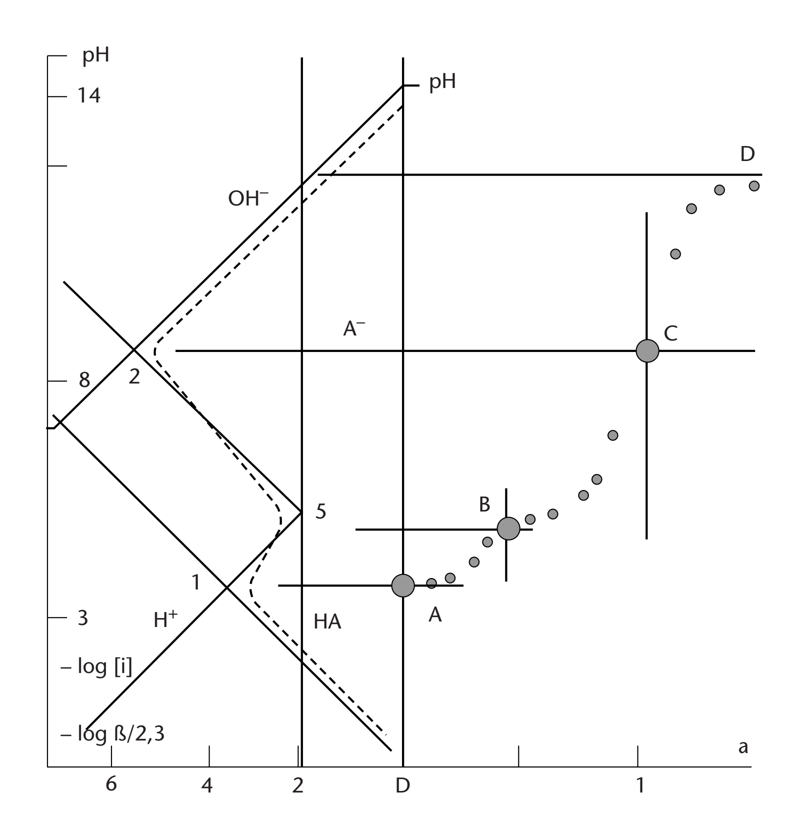


FIGURA 4.6 Diagrama logarítmi-co, función de la capacidad tampón y curva de valoración de un ácido débil.

La Fig. 4.6 nos muestra el diagrama logarítmico y la función log ß/2,3 correspondientes.

Para obtener de forma esquemática la curva de valoración, hagamos las siguientes consideraciones.

a. *Punto inicial*. Tenemos una disolución de un ácido débil de concentración $C_o = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}, cuyo pH está determinado por la abscisa del punto 1 del diagrama. En estas condiciones, como a = 0, tendremos el punto A de la curva.

b. *Punto de semineutralización*. Nos encontramos en el punto S del diagrama, donde pH = pK_a = 5. Además, como a = 0,5, tendremos las coordenadas del punto B de la curva. Si consideramos ahora la función de la capacidad tampón, veremos que la función log ß/2,3 es máxima en el punto S, lo que nos indica que la pendiente de la curva en el punto B tenderá a cero. Ahora bien, antes de llegar al punto B, nos encontramos entre los puntos 1 y S, donde la función ß crece y nos indica que la pendiente de la curva tiene que decrecer. Pasado el punto B, nos encontramos en el principio del tramo entre los puntos S y 2, donde ß decrece y la pendiente de la curva aumentará progresivamente. Esto significa que el punto B representa un punto de inflexión, donde la curva de valoración pasa de ser decreciente a ser creciente.

c. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, por tanto las coordenadas del punto serán pH = 8,9 y a = 1 (punto C de la curva). Además, como la función ß presenta su valor mínimo, la pendiente de la curva en el punto C, tendrá un valor máximo.

d. *Pasado el punto de equivalencia*. Nos encontramos a la izquierda del punto 2 del diagrama, donde predominan las especies A^- y OH^-. Como $[A^-]$ =

C_{HA} = constante, el pH y la función ß dependerán sólo de la concentración de iones OH^-. En este caso nos encontramos en la parte final de la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte que ya hemos considerado.

4.4.4 Valoración de una base monoprótica débil con un ácido fuerte

Tomemos como ejemplo la valoración de una disolución que contiene 10^{-1} $mol \cdot dm^{-3}$ de NH_3 con ácido clorhídrico $C_T = 10^{-1}$ $mol \cdot dm^{-3}$.

La reacción que representa este proceso de valoración puede escribirse de la siguiente forma

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

y los diagramas logarítmicos correspondientes se muestran en la Fig. 4.7.

a. *Punto inicial*. Nos encontramos en el punto 1 del diagrama, donde pH = 11,1 y a = 0. Este punto queda proyectado en el punto A de la curva. Además, el valor mínimo de la función ß nos indica que la pendiente de la curva en este punto será muy grande.

b. *Punto de semineutralización*. Nos encontramos en el punto S del diagrama, donde pH = pK_a = 9,3 y a = 0,5 (punto B). Por otra parte, en el punto S la función ß es máxima, por lo que la pendiente de la curva en el punto B ten-

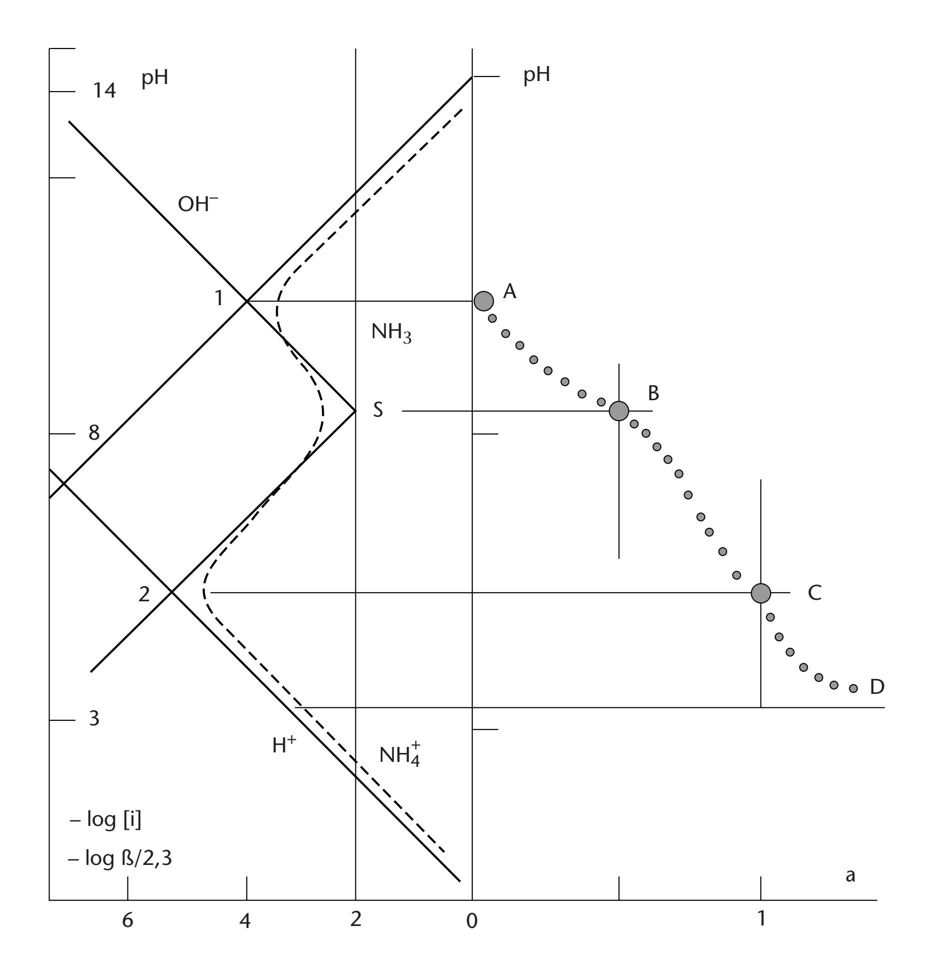


FIGURA 4.7 Diagrama logarítmico, función de la capacidad tampón y curva de valoración de una base débil.

derá a cero. Ahora bien, si nos fijamos en el diagrama, veremos que antes de alcanzar el punto S, la función log ß/2,3 va aumentando y pasado dicho punto empieza a disminuir. Esto quiere decir, que en la curva de valoración ocurrirá lo contrario, primero la función será decreciente y pasado el punto B crecerá paulatinamente.

c. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, cuyo pH se proyecta como ordenada del punto de abscisa a = 1 (punto C). Por otra parte, ß es mínima en el punto 2, lo que nos indica que la pendiente de la curva en el punto C ha de alcanzar su valor máximo, tendiendo a infinito.

d. *Pasado el punto de equivalencia*. Nos encontramos en el diagrama a la derecha del punto 2, donde $[NH_4^+] = [NH_4^+]_{tot}$ = constante y la concentración de H^+ aumenta progresivamente. En estas condiciones, el pH de la disolución estará controlado por la siguiente reacción

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Así, una vez pasado el punto de equivalencia, tendremos que a > 1 y, además,

$$pH = -\log \frac{C_o V_o}{V_{tot}} - \log\ (a-1)$$
$$\log \frac{ß}{2,3} = -\log\ [H^+]$$

Por ello, consideraremos dos zonas en la curva. Cuando a > 1, en las proximidades del punto 2, la función ß es todavía pequeña y se observará un valor alto de la pendiente. A medida que nos alejamos, ß aumenta y se observará una disminución progresiva de la pendiente de la curva, que tiende a cero. De hecho, la expresión anterior nos indica que, cuando a > 1,5, el pH de la disolución es prácticamente constante.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

CAPÍTULO

5

Equilibrios de solubilidad

5.1 ■ Introducción

El estudio de los *equilibrios de solubilidad* está relacionado con sistemas químicos en los que existen dos fases en contacto: la fase líquida, que es una disolución acuosa que contiene iones, y la fase sólida, que es un compuesto químico de composición constante y fórmula conocida.

Un sistema de este tipo se puede formar cuando al agitar determinados compuestos sólidos en agua o en disoluciones acuosas una parte del compuesto se disuelve y otra parte queda en contacto con la fase líquida. Igualmente, se forma un sistema de este tipo cuando al mezclar dos disoluciones aparece un compuesto sólido que, normalmente, llamamos *precipitado*. En ambos casos, se llega a la misma situación, que nos indica que para que se establezca un equilibrio de solubilidad es imprescindible que exista un compuesto sólido en contacto con una disolución acuosa.

Las reacciones de solubilidad se utilizan principalmente en la *separación química*, en la que se aprovecha la diferencia de solubilidad entre compuestos sólidos, para separarlos físicamente, y es frecuente la utilización de este tipo de reacciones en la *identificación de iones*, ya que la presencia de una determinada especie puede ponerse de manifiesto por la aparición de un determinado compuesto sólido, y en el *análisis químico*, ya que algunas reacciones de precipitación son la base de procedimientos volumétricos para la determinación de ciertos aniones y cationes

5.2 ■ Producto de solubilidad

Si a P y T constantes se agita en agua una cierta cantidad de un compuesto sólido poco soluble, se puede comprobar experimentalmente que sólo una pequeña parte del compuesto sólido pasa a la disolución acuosa. La cantidad disuelta va aumentando progresivamente con el tiempo hasta que llega un momento en que alcanza un valor constante. Si miramos este fenómeno desde el punto de vista de las reacciones químicas, podemos decir que cuando se alcanza el equilibrio se ha producido la siguiente reacción

$$\mathrm{BA(s)} = \mathrm{BA\ ac} \qquad (5.1)$$

que nos indica que el compuesto sólido coexiste con la parte que se ha disuelto y que se mantiene en la disolución formando la especie BA ac. Si medimos la concentración de la especie BA ac, obtendremos el valor de la solubilidad en las condiciones de P y T elegidas. Es decir, la solubilidad nos indica la cantidad de compuesto sólido que ha pasado a la fase líquida y se expresa como la suma de las concentraciones de todas las especies formadas al finalizar el proceso de disolución.

En este caso, como hemos supuesto que todo el sólido disuelto forma la especie neutra BA, la solubilidad se expresará de la siguiente forma

$$s = C_{\mathrm{BA,\,dis}} = [\mathrm{BA}] \qquad (5.2)$$

Ahora bien, si una vez formada la especie disuelta BA se disocia totalmente de acuerdo con la siguiente reacción

$$\mathrm{BA} = \mathrm{B}^{+} + \mathrm{A}^{-} \qquad (5.3)$$

cuando se alcance el equilibrio se cumplirá lo siguiente

$$[BA] = [B^+] = [A^-]$$

Y, de acuerdo con la ec. (5.2), la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [BA] = [B^+] = [A^-] \quad (5.4)$$

En este caso, como la reacción de disociación es total y tiene lugar de forma instantánea, podemos entender que la especie BA no existe en el equilibrio. Entonces, en el proceso de disolución del compuesto sólido se establece un equilibrio entre este compuesto y los iones componentes de la especie neutra BA, que representaremos de la siguiente forma

$$BA(s) = B^+ + A^- \quad (5.5)$$

Ahora bien, como P y T son constantes, cuando se alcance el equilibrio, la *energía libre* de esta reacción, ΔG_R, será igual a cero y, por consiguiente, podremos escribir las siguientes ecuaciones

$$\Delta G_R^o = -RT \ln K = -RT \ln K_{so} \quad (5.6)$$

siendo,

$$K_{so} = \frac{\{B^+\}\{A^-\}}{\{BA(s)\}} \quad (5.7)$$

la *constante de equilibrio* de la reacción en estudio. Ahora bien, como la actividad de un compuesto sólido está referida a su fracción molar, podremos decir que para un compuesto puro se cumplirá

$$\{BA(s)\} = X_{BA(s)} = 1$$

Combinando ahora las ecs. (5.6) y (5.7), tendremos

$$K_{so} = \{B^+\}\{A^-\} = e^{-\Delta G_R^o/RT} \quad (5.8)$$

Y, como T = const, el término exponencial se hace constante y podremos escribir lo siguiente

$$\{B^+\}\{A^-\} = \text{constante} = K_{so} \quad (5.9)$$

La constante K_{so} se conoce con el nombre de *producto de solubilidad termodinámico*, ya que está expresada en términos de actividad.

Si, finalmente, suponemos que en cualquier circunstancia nos encontramos dentro de los límites de las disoluciones diluidas, podemos sustituir los términos de actividad por concentración y llegar a la siguiente ecuación

$$K_{so} = [B^+][A^-] \quad (5.10)$$

De una forma más general, si consideramos un compuesto de fórmula $B_qA_p(s)$, que se solubiliza parcialmente en agua a través de la formación de la especie

B_qA_p y que posteriormente se disocia de forma completa, podremos escribir la siguiente reacción

$$B_qA_p(s) = qB^+ + pA^- \qquad (5.11)$$

siendo

$$K_{so} = [B^+]^q[A^-]^p \qquad (5.12)$$

la expresión del producto de solubilidad.

5.3 ■ Solubilidad y producto de solubilidad

En determinadas condiciones, existe una relación matemática sencilla entre la solubilidad de un compuesto sólido y la expresión de su *producto de solubilidad*, cuya forma depende de los coeficientes estequiométricos de la reacción en estudio.

Así, si consideramos que la disolución del compuesto $B_qA_p(s)$ tiene lugar mediante la formación de la especie neutra B_qA_p, podremos suponer que tiene lugar la reacción (5.11) y cuando se alcanza el equilibrio, tendremos

Especies en disolución problema	$B_qA_p(s)$, B_qA_p
Especies disueltas	B_qA_p

En estas condiciones, la solubilidad, que representa la cantidad de sólido que ha pasado a la disolución, podrá calcularse a partir de la siguiente expresión

$$s = [B_qA_p]_{tot,\ dis} = [B_qA_p] \qquad (5.13)$$

Si ahora consideramos que la especie B_qA_p se disocia en agua, podremos escribir la siguiente reacción

$$B_qA_p = qB^+ + pA^- \qquad (5.14)$$

En estas condiciones, cuando se alcance el equilibrio existirán las siguientes especies

Especies en el sistema	$B_qA_p(s)$, B_qA_p, B^+, A^-
Especies disueltas	B_qA_p, B^+, A^-

y las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} C_{B,\ dis} &= q[B_qA_p]_{tot,\ dis} = [B^+] + q[B_qA_p] \\ C_{A,\ dis} &= p[B_qA_p]_{tot,\ dis} = [A^-] + p[B_qA_p] \end{aligned} \qquad (5.15)$$

Ahora bien, si la disociación de la especie B_qA_p según la ec. (5.14) es completa, su concentración en el equilibrio será prácticamente despreciable y la ec. (5.15) se transformará en

$$\begin{aligned} q[B_qA_p]_{tot,\ dis} &= [B^+] \\ p[B_qA_p]_{tot,\ dis} &= [A^-] \end{aligned} \qquad (5.16)$$

Y, si ahora tenemos en cuenta la ec. (5.13), la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = \frac{[B^+]}{q} = \frac{[A^-]}{p} \tag{5.17}$$

$$[B^+] = qs \qquad y \qquad [A^-] = ps \tag{5.18}$$

Aplicando ahora estas dos últimas igualdades a la ec. (5.12), tendremos

$$K_{so} = p^p q^q s^{(p+q)} \tag{5.19}$$

y despejando,

$$s = \left(\frac{K_{so}}{p^p q^q}\right)^{1/(p+q)} \tag{5.20}$$

Esta expresión nos permitirá calcular la solubilidad de cualquier compuesto sólido a partir del valor del producto de solubilidad y los coeficientes estequiométricos de la reacción principal. Si ahora consideramos un compuesto del tipo BA(s) como por ejemplo, AgCl(s), p = q = 1, podremos escribir la siguiente expresión

$$s = K_{so}^{1/2}$$

que nos permitirá calcular la solubilidad en agua de muchos compuestos de estequiometría 1:1 a partir del valor del producto de solubilidad.

5.4 ■ Estudio de la solubilidad de compuestos conocidos

En este apartado realizaremos algunas consideraciones sobre la solubilidad en agua de algunos compuestos conocidos que son de interés fundamental tanto por sus características y propiedades como para desarrollar los conceptos químicos y las expresiones matemáticas recién introducidas. Parte de estos estudios estarán basados en la utilización de los diagramas logarítmicos de concentración.

5.4.1 Solubilidad del $BaSO_4(s)$

Suponemos que partimos de una disolución que contiene ion SO_4^{2-}, a la que vamos añadiendo progresivamente cantidades moderadas de ion Ba^{2+} para que se produzca la siguiente reacción

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4(s) \tag{5.21}$$

Ahora bien, como partimos de una disolución de ion SO_4^{2-}, al principio nos encontraremos en la parte izquierda de la reacción. A medida que añadamos Ba^{2+} nos iremos desplazando hacia la derecha y empezará la formación del compuesto $BaSO_4(s)$, que viene indicada por la aparición de una turbidez en la disolución de partida. En este momento consideramos que se establece realmente el equilibrio de solubilidad y, según la ec. (5.12), podremos escribir

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{so} = 10^{-10}$$

Ahora bien, como en el momento en que se inicia la precipitación del compuesto $BaSO_4(s)$ podemos considerar que la cantidad de ion SO_4^{2-} que teníamos en disolución no ha variado prácticamente, podremos decir que

$$[SO_4^{2-}]_{tot} = [SO_4^{2-}]$$

y escribir lo siguiente

$$K_{so} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]_{tot}$$

y
$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{so}}{[SO_4^{2-}]_{tot}}$$

Esta última expresión nos permite calcular la cantidad mínima de ion precipitante para que se observe la aparición del compuesto $BaSO_4(s)$.

Si seguimos añadiendo ion Ba^{2+}, la reacción (5.21) continuará su desplazamiento hacia la derecha ya que se observa la formación de un precipitado de color blanco. Y, a partir de este punto, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$n_{SO_4^{2-},\,tot} = n_{SO_4^{2-}} + n_{BaSO_4(s)}$$
$$n_{Ba^{2+},\,tot} = n_{Ba^{2+}} + n_{BaSO_4(s)}$$

Al llegar al punto de equivalencia de la reacción (5.21), las relaciones estequiométricas nos indican lo siguiente

$$\text{moles totales } SO_4^{2-} = \text{moles totales de } Ba^{2+}$$

Y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas y simplificando, tendremos

$$n_{SO_4^{2-}} = n_{Ba^{2+}}$$

Ahora bien, como el volumen de la disolución en equilibrio es constante, la condición anterior se transformará en

$$[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}]$$

Si ahora aplicamos esta condición a la expresión de K_{so} y consideramos la ec. (5.20), tendremos

$$K_{so} = 10^{-10} = [SO_4^{2-}][Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]^2 = [Ba^{2+}]^2 = s^2$$

y
$$s = K_{so}^{1/2} = 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Este valor representa la solubilidad del compuesto $BaSO_4(s)$ en agua.

Si a partir de este punto continuamos añadiendo ion Ba^{2+}, es decir, si añadimos un exceso del ion precipitante, la reacción (5.21) se seguirá desplazando hacia la derecha, lo que quiere decir que seguirá precipitando $BaSO_4(s)$, aunque cada vez en cantidades menores.

Para determinar la concentración de ion SO_4^{2-} cuando la concentración libre de ion Ba^{2+} sea del orden de 10^{-2} mol · dm^{-3}, tendremos

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{so}}{[Ba^{2+}]} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Este valor tan bajo de la concentración de la especie de partida nos hace suponer que todo el ion SO_4^{2-} existente en la disolución se encuentra formado el precipitado de $BaSO_4(s)$. Por ello, podemos decir que la reacción de precipitación ha tenido lugar de forma completa.

5.5 ■ Métodos gráficos en los equilibrios de solubilidad

A partir de este momento realizaremos el estudio de diversas reacciones de solubilidad utilizando diagramas logarítmicos en los que representaremos el logaritmo de la concentración de cada una de las especies disueltas en función de una variable principal, que elegiremos oportunamente. En el mismo diagrama incluiremos algunas veces una línea que de forma aproximada nos indica la aparición y formación completa del precipitado. Es decir, esta línea, que nunca utilizaremos para realizar cálculos, nos sirve para señalar el inicio y el final de la precipitación y, al mismo tiempo, para recordarnos que en un equilibrio de solubilidad siempre tiene que existir un sólido en contacto con una disolución acuosa.

Iniciaremos el estudio gráfico de los equilibrios de solubilidad considerando el caso más sencillo en el que dos iones reaccionan para formar un compuesto binario insoluble.

5.5.1 Representación de los iones en la disolución

Supongamos que partimos de una disolución que contiene C mol · dm^{-3} de una especie M, a la que añadimos una determinada cantidad del ion A y que se forma un compuesto sólido de fórmula general $M_qA_p(s)$. En estas condiciones, el proceso de precipitación puede ser representado por la siguiente reacción

$$M_qA_p(s) = qM + pA \qquad (5.22)$$

siendo $$K_{so} = [M]^q[A]^p$$

Tomando logaritmos en la expresión de K_{so} y ordenando, tendremos

$$\log\,[M] = \frac{1}{q}\log\,K_{so} - \frac{p}{q}\log\,[A]$$

y $$\log\,[M] = -\frac{1}{q}\,pK_{so} + \frac{p}{q}\,pA \qquad (5.23)$$

Esta ecuación nos indica que existe una relación lineal entre el logaritmo de [M], la concentración de la especie que estamos precipitando, y el valor del pA de la especie que utilizamos como precipitante.

Esta relación puede ser representada en un diagrama que tiene como ordenada –log [i], siendo i cualquier especie disuelta, y como abscisa el valor del pA de la especie que actúa como precipitante. En general, las líneas que obtengamos en el diagrama a partir de las expresiones en (5.23) reflejan la evolución del valor de las concentraciones de todas las especies disueltas en equilibrio con el compuesto sólido.

EJEMPLO ■ 5.1

Partimos en cada caso de una disolución de la especie X^- (Cl^-, Br^-, SCN^-, I^-, CrO_4^{2-}) y le añadimos cantidades variables de ion Ag^+ de forma que se produce la precipitación de los distintos compuestos sólidos. La concentración total de anión en cada una de las disoluciones (C_{X^-}) es del orden de 10^{-1} mol · dm^{-3}. Estudiar los distintos procesos de precipitación.

Estos procesos pueden ser representados por la siguiente reacción general

$$X^{n-} + pAg^+ = Ag_pX(s) \qquad (5.24)$$

siendo, $K_{so} = [Ag^+]^p\,[X^{n-}]$, p = n = 2 para el ion CrO_4^{2-} y p = n = 1 para los demás iones.

En la Fig. 5.1 y 5.2 se han representado una serie de diagramas logarítmicos a partir de las siguientes ecuaciones

línea Cl^-	$\log [Cl^-]$	$= -9{,}7 + pAg$
línea Br^-	$\log [Br^-]$	$= -12 + pAg$
línea SCN^-	$\log [SCN^-]$	$= -12{,}3 + pAg$
línea I^-	$\log [I^-]$	$= -16 + pAg$
línea CrO_4^{2-}	$\log [CrO_4^{2-}]$	$= -12 + 2\,pAg$

En estos diagramas, cada línea nos indica la evolución de la concentración de la especie representativa en equilibrio con el compuesto sólido, al variar pAg.

Ahora bien, si miramos el diagrama con más detalle, veremos que las líneas que representan los distintos aniones tiene dos tramos. Una línea de pendiente +p, donde coexiste con el compuesto sólido y una segunda parte paralela al eje de pAg.

Esta línea paralela representa una situación en la que la adición de ion Ag^+ es tan pequeña que no se produce la formación del precipitado y en estas condiciones no existe reacción de solubilidad. Por otra parte, la intersección entre los dos tramos de cada línea nos indica el punto donde se inicia la precipitación. Esto ocurre en los puntos 1 de los distintos diagramas. Es decir, en el punto 1 se inicia la reacción (5.24). A partir de este punto, descendemos por la línea de pendiente +p y vemos que las concentraciones de los distintos iones va bajando progresivamente. Al llegar al punto 2 de cada diagrama habremos alcanzado el punto de equivalencia y la reacción (5.24) habrá finalizado. Es decir, la reacción de precipitación en (5.24) tendrá lugar entre los puntos 1 y 2 de los distintos diagramas. A partir del punto 2, la adición ulterior de ion Ag^+ hace descender paulatinamente las concentraciones de los iones que estamos precipitando, pero ya no se producirá ninguna otra reacción.

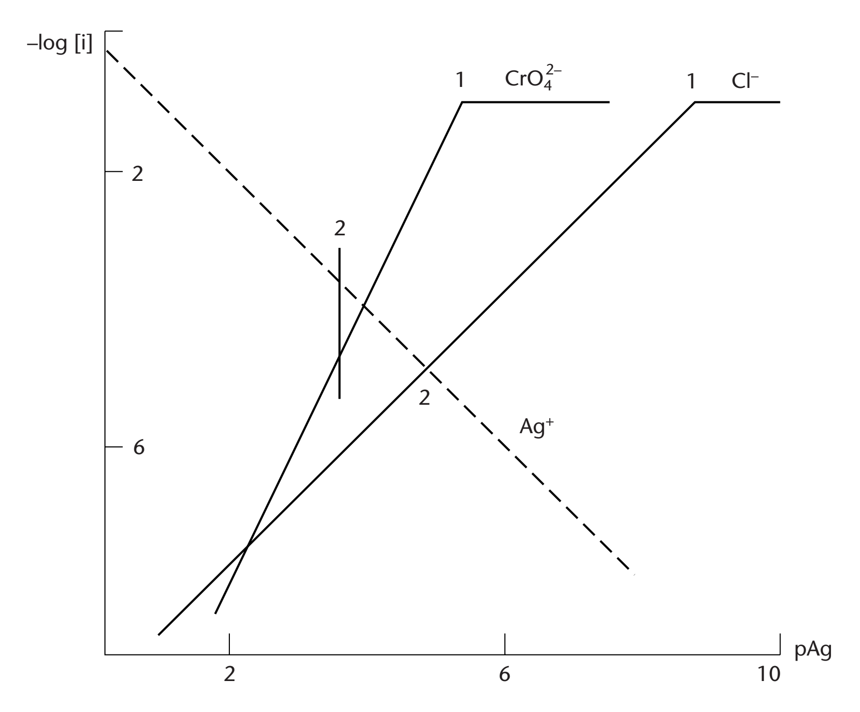


FIGURA 5.1 Diagrama logarítmico para el estudio de la precipitación de AgCl (s) y Ag_2CrO_4 (s).

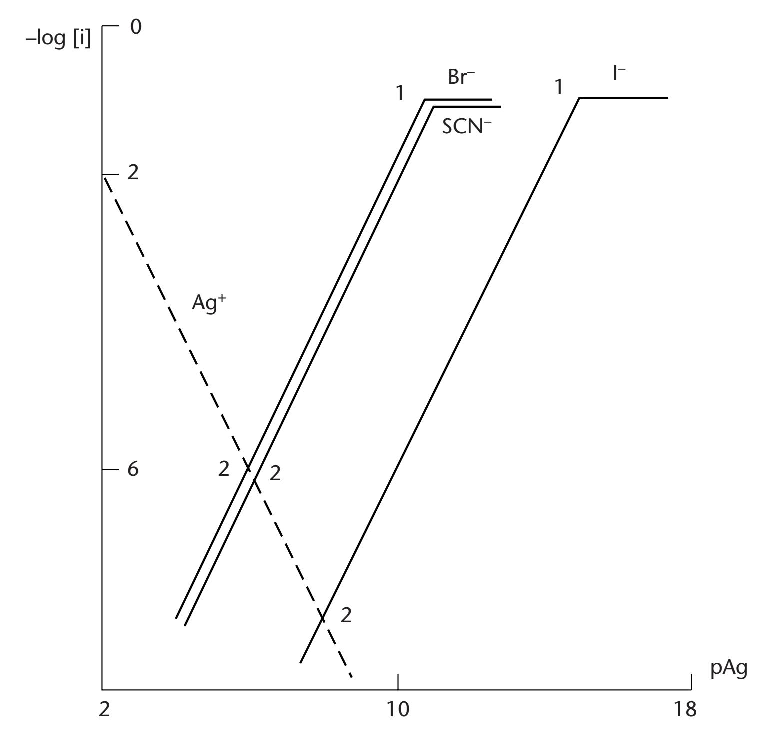


FIGURA 5.2 Diagrama logarítmico para el estudio de la precipitación de AgSCN(s) y AgBr(s).

5.5.2 Representación gráfica de la precipitación de los compuestos sólidos

Las Figs. 5.1 y 5.2 contienen las líneas que representan los iones en equilibrio con el compuesto sólido correspondiente. A partir de este punto, haremos también una representación gráfica aproximada de la línea que nos indica la evolución de la precipitación del compuesto sólido. De esta forma, obtendremos los diagramas de las Figs. 5.3*a-c*, que nos permiten representar de una forma más completa la realidad física de los sistemas que estudiamos, que siempre contienen una fase líquida con iones y un compuesto sólido de fórmula conocida.

Para obtener las líneas de los distintos sólidos, trataremos cada uno de los sistemas individualmente.

Línea AgCl(s). Si consideramos la ec. (5.24), podremos pensar que una vez que aparezca el primer indicio de precipitación de AgCl(s), se cumplirá la siguiente relación

Balance de masas   moles totales de Cl = moles de Cl^- + moles de AgCl(s)

y, dividiendo por el volumen de la fase líquida, tendremos

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] + \frac{n_{AgCl(s)}}{V_{liq}} = [Cl^-] + (AgCl(s)) \qquad (5.25)$$

Entiéndase que (AgCl(s)) no es un término de concentración en el sentido termodinámico sino que nos indica el número de moles de sólido en contacto con la fase líquida. Desde esta perspectiva, podemos considerar las siguientes situaciones.

a. Inicio precipitación de AgCl(s). Nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig. 5.3a. En este punto se cumple lo siguiente

$$\log\ [Cl^-] = \log\ C_{Cl}$$

Ahora bien, si es el inicio de la precipitación, la concentración de precipitado será insignificante. Así, si consideramos que el número de moles de Cl en el precipitado es la diezmilésima parte del cloruro inicial, tendremos

$$n_{AgCl(s)} = \frac{n_{Cl,\ tot}}{10^4}$$

$$(AgCl(s)) = \frac{C_{Cl^-}}{10^4}$$

$$\log\ (AgCl(s)) = -5$$

Nos encontramos sobre la abscisa del punto 1′ del diagrama de la Fig. 5.3a. A partir de este punto, trazaremos una línea vertical con valores de ordenadas decrecientes.

b. *Precipitación del 50%*. Nos encontramos en el punto 2′ del diagrama, donde ha precipitado el 50% del cloruro total. Ahora bien, para que el 50% del ion Cl^- original haya precipitado se debe cumplir que el número de moles de ion Cl^- en la disolución sea la mitad del que existía al principio. Entonces, podremos escribir las siguientes expresiones

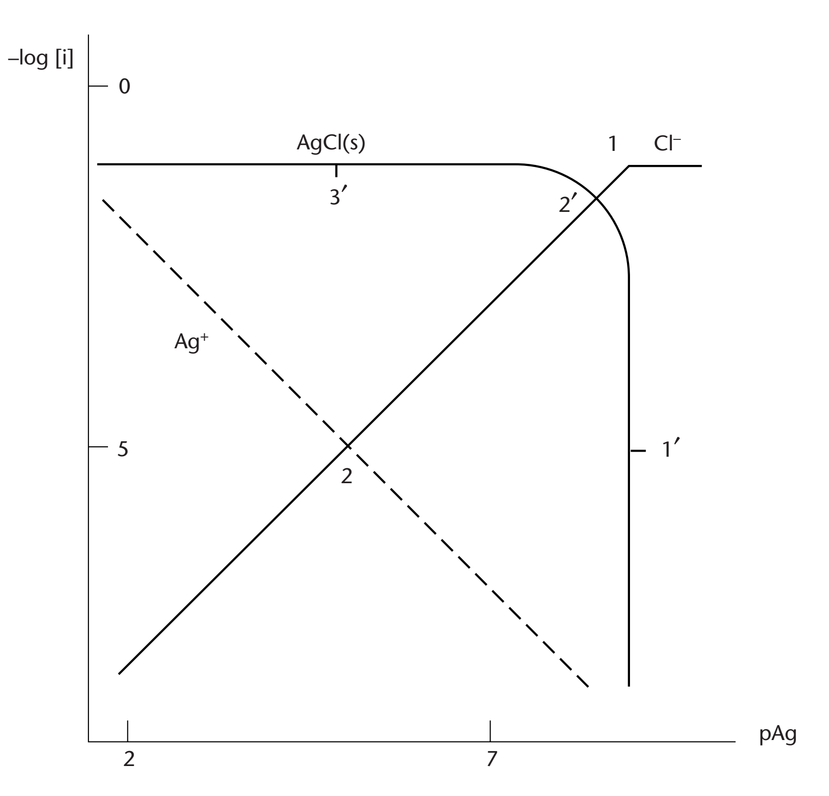


FIGURA 5.3a Diagrama logarítmico para el estudio de la precipitación de AgCl (s).

$$n_{Cl^-} = \frac{n_{Cl,\,tot}}{2}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_{Cl}}{2}$$

$$\log\,[Cl^-] = \log\,C_{Cl^-} - 0{,}3 = -1{,}3$$

Es decir, estamos sobre la línea Cl^- en el punto $\log\,[Cl^-] = -1{,}3$. Para calcular la ordenada de la línea (AgCl(s)), partimos de la ec. (5.25), que podrá escribirse de la siguiente forma

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] + [AgCl(s)] = \frac{C_{Cl^-}}{2} + (AgCl(s))$$

$$(AgCl(s)) = \frac{C_{Cl^-}}{2}$$

y $$\log\,(AgCl(s)) = -1{,}3$$

Es decir, nos encontramos en el punto 2′ del diagrama.

c. *Precipitación total*. Si suponemos la precipitación total cuando sólo quede en disolución el 0,01% del ion Cl^- inicial, tendremos

$$[Cl^-] = \frac{0{,}01\,C_{Cl^-}}{100} = 10^{-4}C_{Cl^-} = 10^{-5}$$

y $$\log\,[Cl^-] = -5$$

Es decir, nos encontramos en el punto de la línea Cl^- donde log $[Cl^-] = -5$. Para calcular el valor de la ordenada de la línea AgCl(s), consideramos la ec. (5.25). Entonces, tendremos

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] + (AgCl(s)) = 10^{-5} + (AgCl(s)) = (AgCl(s))$$

y

$$\log (AgCl(s)) = \log C_{Cl^-} = -1$$

Es decir, nos encontramos en el punto 3′ del diagrama. A partir de este punto la línea (AgCl(s)) es una recta paralela al eje de pAg de ordenada igual a $\log C_{Cl^-} = -1$ (Fig. 5.3a). Finalmente, si unimos las dos rectas haciéndolas pasar por los puntos 1′, 2′ y 3′, obtendremos una línea que nos indica la evolución de la precipitación del compuesto sólido AgCl(s).

Línea $Ag_2CrO_4(s)$. Al aparecer el primer indicio de la precipitación de $Ag_2CrO_4(s)$, nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig. 5.3b. A partir de este punto la ecuación del balance de masas nos indica lo siguiente

$$\text{moles totales de } CrO_4^{2-} = \text{moles de } CrO_4^{2-} + \text{moles de } Ag_2CrO_4(s)$$

y dividiendo por el volumen de la fase líquida tendremos

$$C_{CrO_4^{2-}} = [CrO_4^{2-}] + (Ag_2CrO_4(s)) \tag{5.26}$$

Ahora consideraremos las siguientes situaciones

a. *Inicio precipitación de $Ag_2CrO_4(s)$*. Nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig. 5.3b. En este punto, la concentración de precipitado será insignificante. Si ahora consideramos que la cantidad de CrO_4^{2-} en el precipitado es la diezmilésima parte del ion cromato inicial, tendremos

$$n_{Ag_2CrO_4(s)} = \frac{n_{CrO_4^{2-},\,tot}}{10^4}$$

$$(Ag_2CrO_4(s)) = \frac{C_{CrO_4^{2-}}}{10^4}$$

y

$$\log (Ag_2CrO_4(s)) = -5$$

Nos encontramos en el punto 1′ del diagrama de la Fig. 5.3*b*, donde la ordenada de la línea log $(Ag_2CrO_4(s))$ es igual a –5. A partir de este punto, trazaremos una línea vertical con valores de ordenadas decrecientes.

b. *Precipitación del 50%*. Nos encontramos en el punto 2′ del diagrama. Ahora bien, para que haya precipitado el 50% del ion CrO_4^{2-} original se debe cumplir lo siguiente

$$n_{CrO_4^{2-}} = \frac{n_{CrO_4^{2-},\,tot}}{2}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{C_{CrO_4^{2-}}}{2}$$

y

$$\log [CrO_4^{2-}] = \log C_{CrO_4^{2-}} - 0{,}3 = -1{,}3$$

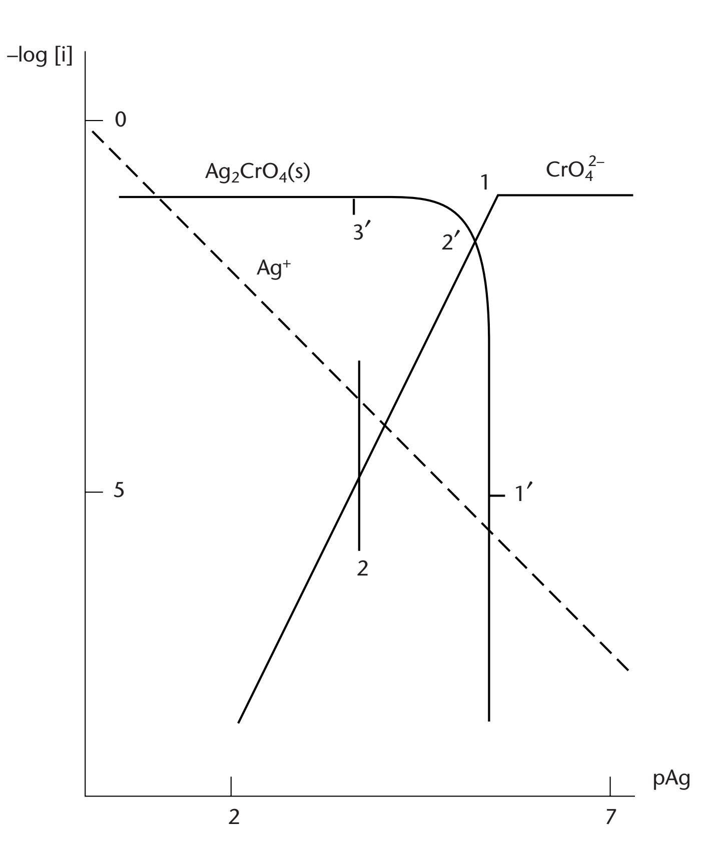


FIGURA 5.3b Diagrama logarítmico para el estudio de la precipitación de $Ag_2CrO_4(s)$.

Es decir, nos encontramos sobre la línea CrO_4^{2-} en el punto de ordenada $\log [CrO_4^{2-}] = -1{,}3$. En este punto, la ec. (5.26) podrá escribirse de la siguiente forma

$$C_{CrO_4^{2-}} = [CrO_4^{2-}] + (Ag_2CrO_4(s))$$

$$C_{CrO_4^{2-}} = \frac{C_{CrO_4^{2-}}}{2} + (Ag_2CrO_4(s))$$

y $$\log\ (Ag_2CrO_4(s)) = \frac{\log\ C_{CrO_4^{2-}}}{2} = -1{,}3$$

c. *Precipitación total*. Si suponemos la precipitación total cuando solo quede en disolución el 0,01% del ion CrO_4^{2-}, tendremos

$$n_{CrO_4^{2-}} = \frac{0{,}01 n_{CrO_4^{2-},\,tot}}{100}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{0{,}01 C_{CrO_4^{2-}}}{100} = 10^{-4}[C_{CrO_4^{2-}}] = 10^{-5}$$

y $$\log\ [CrO_4^{2-}] = -5$$

Si ahora tenemos en cuenta la ec. (5.26), podremos llegar a las siguientes expresiones

$$C_{CrO_4^{2-}} = [CrO_4^{2-}] + (Ag_2CrO_4(s)) = 10^{-5} + (Ag_2CrO_4(s))$$

y

$$\log\ (Ag_2CrO_4(s)) = \log\ C_{CrO_4^{2-}} = -1$$

Es decir, nos encontramos sobre el punto 3' del diagrama. A partir de este punto la línea (Ag_2CrO_4(s)) es una paralela al eje de pAg de ordenada igual a log $C_{CrO_4^{2-}} = -1$ (Fig. 5.3b). Finalmente, si unimos las dos rectas obtenidas, haciéndola pasar por los puntos 1′, 2′ y 3′, obtendremos una línea que nos indica la evolución de la precipitación del compuesto sólido.

5.6 ■ Estudio de la precipitación de compuestos conocidos

Una vez obtenidos los diagramas logarítmicos de una serie de compuestos insolubles, estudiaremos con más detalles algunos aspectos del proceso de precipitación de cada uno de ellos. Partiremos de una disolución de concentración conocida de una determinada especie, le añadiremos paulatinamente una disolución de un reactivo precipitante e iremos siguiendo con los respectivos diagramas las evoluciones de las distintas reacciones.

5.6.1 Precipitación del compuesto AgCl(s)

De acuerdo con la ec. (5.24), la formación de este compuesto puede ser representada mediante la siguiente ecuación

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl(s)$$

$$K_{so} = 10^{-9,7} = [Ag^+][Cl^-]$$

Esta reacción ha sido representada en el diagrama de la Fig. 5.3a. Así, de acuerdo con la Fig. 5.3a, la precipitación del ion Cl^- empieza en el punto 1 del diagrama, donde se cumplirá

$$pAg = 8,7 \qquad y \qquad [Ag^+] = 10^{-8,7}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Esto quiere decir que pequeñas cantidades de ion Ag^+ pueden poner de manifiesto la existencia de ion Cl^- en una determinada solución. Este ensayo se suele utilizar frecuentemente para determinar la presencia de ion Cl^- en cualquier tipo de agua (agua de río, de lago, agua potable, etc.).

Si seguimos añadiendo Ag^+ por encima de este valor, se observará la precipitación del compuesto AgCl(s). En el diagrama nos movemos desde el punto 1 hacia el punto 2, la reacción de precipitación se va desplazando a la derecha y vemos que la concentración de ion Cl^- desciende de forma clara.

Ahora bien, una vez que aparece el precipitado, podremos escribir las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$n_{Cl^-,\,tot} = n_{Cl^-} + n_{AgCl(s)}$$

$$n_{Ag^+,\,tot} = n_{Ag^+} + n_{AgCl(s)}$$

y según nos indica la estequiometría de la reacción en estudio, en el punto de equivalencia tendremos

$$\text{moles totales de } Cl^- = \text{moles totales de } Ag^+$$

Considerando ahora las ecuaciones del balance de masas, simplificando y teniendo en cuenta que el volumen de la disolución se mantiene prácticamente constante

$$[Cl^-] = [Ag^+]$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama, donde podemos leer

$$\log [Ag^+] = \log [Cl^-] = -4{,}9$$

y $$[Cl^-] = [Ag^+] = s = 10^{-4,9} \text{ mol} \cdot dm^{-3} = 1{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot dm^{-3}$$

Este valor que representa la solubilidad del compuesto AgCl(s) en agua nos indica que sólo se pueden disolver 1,8 mg de AgCl(s) por litro de agua.

5.6.2 Precipitación del compuesto Ag_2CrO_4(s)

El ion CrO_4^{2-}, que precipita en presencia de ion Ag^+, formando un compuesto sólido de color rojo ladrillo de fórmula Ag_2CrO_4(s), según indica la siguiente reacción

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4(s) \tag{5.27}$$

siendo,

$$K_{so} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 10^{-12}$$

Esta reacción ha sido representada mediante el diagrama logarítmico de la Fig 5.3b. Si ahora miramos con más detalle el diagrama logarítmico, veremos que la precipitación del Ag_2CrO_4(s) se inicia en el punto 1, donde pAg = 5,5. A partir de este punto, las ecuaciones del balance de masas pueden escribirse de la siguiente forma,

$$n_{Ag^+, tot} = n_{Ag^+} + 2\ n_{Ag_2CrO_4(s)}$$
$$n_{CrO_4^{2-}, tot} = n_{CrO_4^{2-}} + n_{Ag_2CrO_4(s)}$$

Por otra parte, la estequiometría de la reacción (5.27) nos indican, que en el punto de equivalencia se cumplirá lo siguiente

$$n_{Ag^+, tot} = 2\ n_{CrO_4^-, tot}$$

y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas llegamos a la siguiente igualdad

$$n_{Ag} + 2\ n_{Ag_2CrO_4(s)} = 2\ n_{CrO_4^{2-}} + 2\ n_{Ag_2CrO_4(s)}$$

Simplificando y teniendo en cuenta que el volumen de la solución problema es prácticamente constante, llegamos a las siguientes expresiones

$$[Ag^+] = 2[CrO_4^{2-}]$$

y

$$\log\ [Ag^+] - \log\ [CrO_4^{2-}] = \log\ 2 = 0{,}3$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama, donde vemos que la concentración de ion Ag^+ es mayor que la de ion CrO_4^{2-} y, además, la diferencia entre los logaritmos de sus concentraciones es de 0,3 unidades logarítmicas.

Si ahora quisiéramos calcular la solubilidad del compuesto $Ag_2CrO_4(s)$ en agua, partimos de la ec. (5.20), que nos permite escribir

$$s = [CrO_4^{2-}] = \frac{[Ag^+]}{2}$$

Leyendo estas concentraciones como ordenadas del punto 2 del diagrama logarítmico tendremos

$$\log\ [CrO_4^{2-}] = -4{,}1$$

y

$$s = [CrO_4^{2-}] = 10^{-4{,}1}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 9{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{g/l}$$

Este valor nos indica la solubilidad de $Ag_2CrO_4(s)$ en agua. Como vemos se pueden disolver hasta 9,2 mg de ion CrO_4^{2-} por litro de agua.

5.6.3 Precipitación de los compuestos AgBr(s), AgSCN(s) y AgI(s)

La precipitación de estos compuestos puede ser representada por la siguiente ecuación general

$$X^- + Ag^+ = AgX(s)$$

siendo

$$K_{so} = [Ag^+][X^-]$$

Estas reacciones han sido representadas en el diagrama de la Fig. 5.3c. Ahora bien, el diagrama nos muestra los puntos, que hemos señalado con 1, donde se inicia en cada caso la precipitación. A partir de este punto, existe un compuesto sólido y las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$n_{X,\ tot} = n_{X^-} + n_{AgX(s)}$$

$$n_{Ag,\ tot} = n_{Ag^+} + n_{AgX(s)}$$

Posteriormente, llegamos al punto de equivalencia de la reacción (punto 2 del diagrama), donde según la estequiometría y las ecuaciones del balance de masas, se cumplirá lo siguiente

$$n_{X^-,\ tot} = n_{Ag^+,\ tot}$$

$$n_{X^-} + n_{AgX(s)} = n_{Ag^+} + n_{AgX(s)}$$

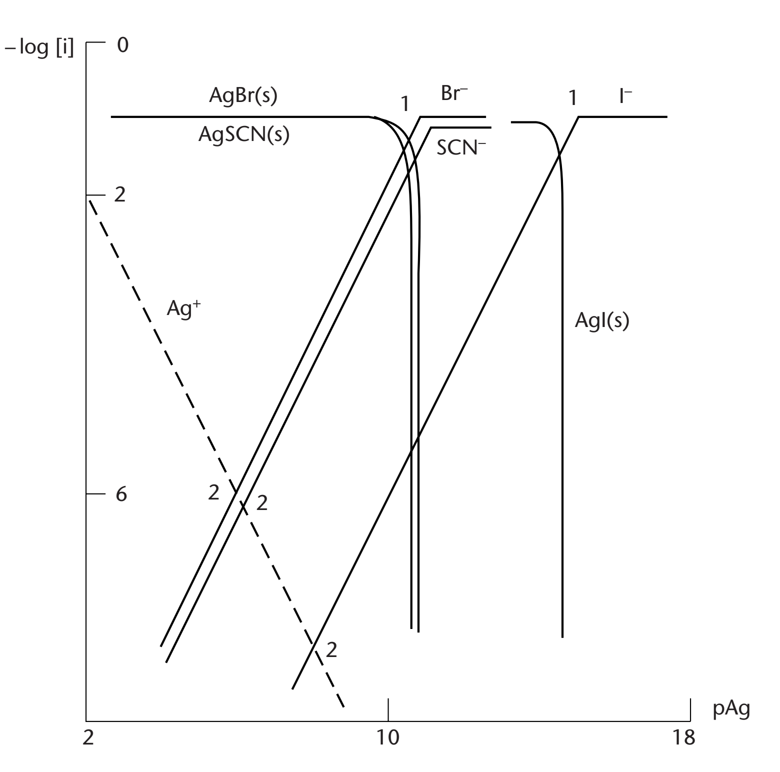


FIGURA 5.3c Diagrama logarítmico para el estudio de la precipitación de AgI (s), AgSCN (s) y AgBr (s).

y simplificando, teniendo en cuenta que V_{tot} = constante, llegamos a la siguiente condición

$$[X^-] = [Ag^+]$$

La posición del punto de equivalencia de la reacción queda determinada por la intersección de las distintas líneas X^- con la línea Ag^+. Por otra parte, la solubilidad en agua podrá determinarse de acuerdo con (5.18) mediante la siguiente expresión

$$s = [Ag^+] = [X^-]$$

Por tanto, considerando los distintos casos, podremos obtener del diagrama la siguiente información

AgBr(s)	$\log [Ag^+] = \log [Br^-] = -6{,}1$	$s = 10^{-6,1}$
AgSCN(s)	$\log [Ag^+] = \log [SCN^-] = -6$	$s = 10^{-6}$
AgI(s)	$\log [Ag^+] = \log [I^-] = -8$	$s = 10^{-8}\ mol \cdot dm^{-3}$

Estos valores nos permiten calcular la cantidad de cada especie que puede encontrarse en cualquier solución resultante de equilibrar cada uno de los sólidos con agua. Así, si tomamos como ejemplo la solubilidad del AgBr(s), podremos escribir

$$[Ag^+] = s = 10^{-6,1}\ mol \cdot dm^{-3} = 0{,}0857\ mg/l$$
$$[Br^-] = s = 10^{-6,1}\ mol \cdot dm^{-3} = 0{,}0635\ mg/l$$

Es decir, si tomamos un exceso de AgBr(s) y lo agitamos con agua, cuando se alcance el equilibrio encontraremos en la fase líquida aproximadamente 0,0857 mg/l de Ag y 0,0635 mg/l de Br.

5.7 ■ Separación de iones por precipitación

Una de las formas más antiguas de *separación química* es la precipitación fraccionada. Básicamente partimos de una mezcla de iones que pueden ser precipitados de forma sucesiva con un ligando común. En este contexto, si la precipitación del primer ion ocurre de forma completa antes de que se inicie la precipitación del segundo ion, podemos filtrar la disolución y separar el líquido problema del primer precipitado formado. Una vez hecho esto, habremos separado físicamente este primer ion de todos los demás.

En la práctica analítica, se considera que una separación es cuantitativa cuando hemos precipitado un 99,99% del primer ion mientras que el segundo ion aún no ha empezado a precipitar. Esto quiere decir que cuando hayamos precipitado el primer ion y filtrado el precipitado debe quedar en la disolución problema como máximo un 0,01% del citado ion.

EJEMPLO ■ 5.2

Queremos estudiar el proceso de separación de los iones Ca^{2+} y Ba^{2+}, haciendo una reacción de precipitación con ion SO_4^{2-}. Partimos de una disolución que contiene $C = 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$ de cada uno de los iones metálicos, y añadimos lentamente una disolución concentrada de Na_2SO_4.

En estas condiciones, cuando se alcance el equilibrio habrán tenido lugar las siguientes reacciones

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4(s) \qquad K_{so} = 10^{-5}$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4(s) \qquad K_{so} = 10^{-10}$$

A partir de ellas, hemos obtenido el siguiente conjunto de ecuaciones que han sido representadas en el diagrama de la Fig 5.4.

línea $[Ca^{2+}]$	$pSO_4 > 3$	$\log [Ca^{2+}] = \log C_{Ca} = -2$
	$pSO_4 < 3$	$\log [Ca^{2+}] = -5 + pSO_4$
línea $[Ba^{2+}]$	$pSO_4 > 8$	$\log [Ba^{2+}] = \log C_{Ba} = -2$
	$pSO_4 < 8$	$\log [Ba^{2+}] = -10 + pSO_4$

Para estudiar el proceso de separación, debemos considerar primeramente que la precipitación del compuesto $BaSO_4$(s), se produce cuando $pSO_4 = 8$ (punto 1) mientras que la precipitación del compuesto $CaSO_4$(s) se inicia cuando $pSO_4 = 3$ (punto 2). Esta diferencia nos hace pensar que la separación de ambos iones es teóricamente posible. De todas formas, estudiaremos más detalladamente algunos aspectos de esta separación.

Si consideramos una separación cuantitativa, se deberá llevar la precipitación hasta un punto en el que la concentración de ion Ba^{2+} sea la diezmi-

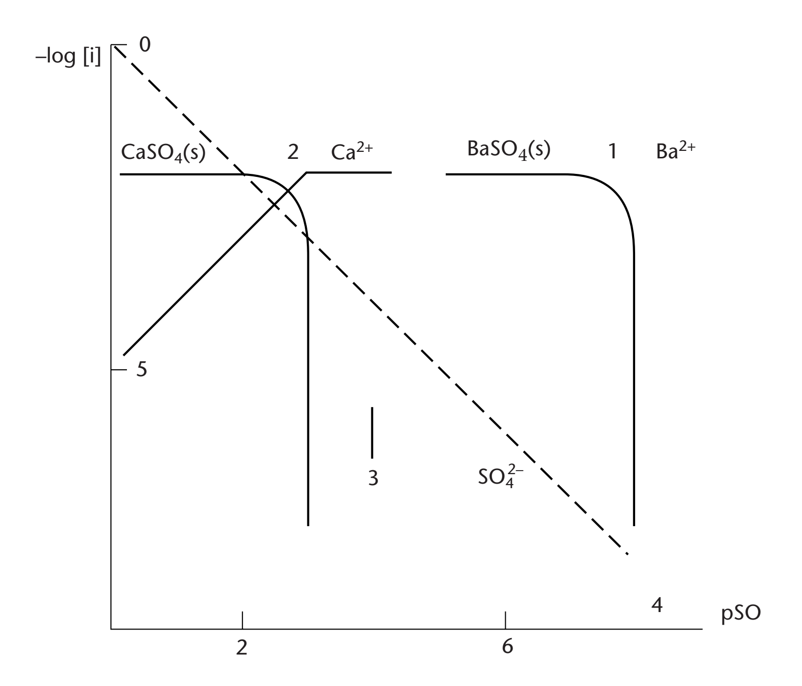


FIGURA 5.4 Diagrama logarítmico para el estudio de la precipitación de $CaSO_4(s)$ y $BaSO_4(s)$.

lésima parte de la que existía al principio en la disolución. Entonces, se debe cumplir lo siguiente

$$[Ba^{2+}] = \frac{C_{Ba}}{10\,000}$$

y $$\log [Ba^{2+}] = \log C_{Ba} - 4 = -6$$

Nos encontramos en el punto 3 del diagrama, donde podemos obtener los siguientes valores

$$\log [Ba^{2+}] = -6 \qquad y \qquad pSO_4 = 4$$

Veamos ahora el porcentaje de ion Ba^{2+} que nos queda todavía en la disolución problema,

$$\%Ba^{2+}dis = \frac{[Ba^{2+}]}{C_{Ba}} \times 100 = \frac{10^{-6}}{10^{-2}} \times 100 = 0{,}01\%$$

Esto quiere decir que ha precipitado un 99,99% del Ba^{2+} total. Además, como al llegar al punto 3 del diagrama vemos que el ion Ca^{2+} aún no ha empezado a precipitar, podemos pensar que el proceso de separación se podría llevar a la práctica, ya que podríamos filtrar fácilmente el precipitado de $BaSO_4(s)$ y quedarnos con una disolución que solamente contiene ion Ca^{2+}. Si finalmente redisolvemos el compuesto sólido en una vaso aparte, tendremos dos disoluciones diferentes, una que contiene ion Ba^{2+} y otra que contiene ion Ca^{2+}. Es decir, habremos separado los dos iones.

Igualmente, podríamos haber llevado la precipitación del compuesto $BaSO_4(s)$ hasta el punto 2 del diagrama. En este caso, podríamos realizar los siguientes cálculos

$$pSO_4 = 3 \qquad \log [Ba^{2+}] = -7 \qquad [Ba^{2+}] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

y

$$\%Ba^{2+}\text{dis} = \frac{10^{-7}}{10^{-2}} \times 100 = 0{,}001\%$$

Es decir, ha precipitado prácticamente todo el Ba^{2+} que existía en la disolución de partida. Como en este punto, aún no ha comenzado la precipitación del $CaSO_4(s)$, la separación es teóricamente posible siempre que nos ajustemos a las condiciones experimentales elegidas. De forma general, y como conclusión, podríamos decir que existe una zona comprendida entre $3 < pSO_4 < 5$, en la que se puede llevar a cabo la separación cuantitativa de los dos iones metálicos.

EJEMPLO ■ 5.3

A una disolución que contiene 10^{-2} mol · dm^{-3} de NaCl y 10^{-1} mol · dm^{-3} de NaBr, se añade lentamente una disolución concentrada de nitrato de plata.

a. ¿Qué compuesto precipitará primero?
b. ¿Cuál es la composición de la disolución problema una vez se haya precipitado el primer ion?
c. ¿Podrán separarse los dos iones?

Para resolver este problema debemos suponer que la precipitación de los compuestos sólidos tiene lugar a través de las siguientes reacciones

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl(s) \qquad K_{so} = 10^{-9,7}$$
$$Br^- + Ag^+ = AgBr(s) \qquad K_{so} = 10^{-12,3}$$

a. La primera pregunta de este problema es fácil de responder, ya que si miramos en el diagrama de la Fig. 5.5, veremos que precipitará primero el compuesto AgBr(s) (punto 1) y, posteriormente, AgCl(s) (punto 1').

b. Para determinar la pureza de la disolución de NaCl cuando haya precipitado prácticamente todo el ion Br^-, nos situaremos en el punto 2, donde se inicia la precipitación del segundo compuesto. En estas condiciones, el diagrama nos indica

$$pAg = 7{,}7 \qquad \log [Br^-] = -4{,}5$$

Como $C_{Br} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}, el porcentaje de ion Br^- en la disolución problema será:

$$\%Br^- \text{ dis} = \frac{10^{-4,5}}{10^{-1}} \times 100 = 0{,}03\%$$

Este resultado nos indica que, cuando realizamos la separación del precipitado de AgBr(s), queda aún en la disolución problema un 0,03% de ion Br^-, habiendo precipitado un 99,97%.

c. Por lo dicho en el apartado anterior, los iones podrán separarse aunque su separación no será cuantitativa.

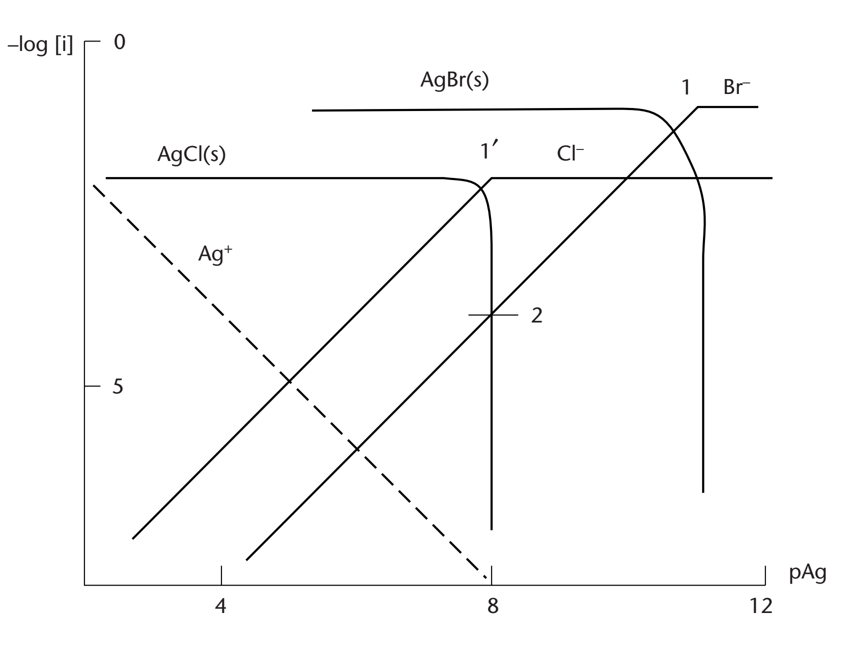


FIGURA 5.5 Diagrama logarítmico para el estudio de la separación de los iones Cl^- y Br^-.

EJEMPLO ■ 5.4

Partimos de V_o = 100 cm^3 de disolución que contiene 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$ de $BaCl_2$ y 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$ de $SrCl_2$. A esta disolución se añaden V_T = 200 cm^3 de disolución de Na_2SO_4, 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$. Indicar qué porcentaje de cada catión habrá precipitado en forma de sulfato, cuando se alcance el equilibrio.

De acuerdo con la información bibliográfica, al mezclar las dos soluciones tienen lugar las siguientes reacciones

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4(s) \qquad K_{so} = 10^{-6,6}$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4(s) \qquad K_{so} = 10^{-10}$$

que nos permiten escribir las siguientes ecuaciones:

línea $[Ba^{2+}]$	$\log [Ba^{2+}] = -10 + pSO_4$
línea $[Sr^{2+}]$	$\log [Sr^{2+}] = -6,6 + pSO_4$

Por otra parte, cuando la disolución problema alcance el equilibrio, las concentraciones totales de Sr(II) y Ba(II), serán,

$$C_{Sr} = 10^{-2} \times \frac{10^{-1}}{3 \cdot 10^{-1}} = 10^{-2,5}$$

$$C_{Ba} = 10^{-2} \times \frac{10^{-1}}{3 \cdot 10^{-1}} = 10^{-2,5}$$

$$C_{SO_4} = 10^{-2} \times \frac{2 \cdot 10^{-1}}{3 \cdot 10^{-1}} = 10^{-2,2}$$

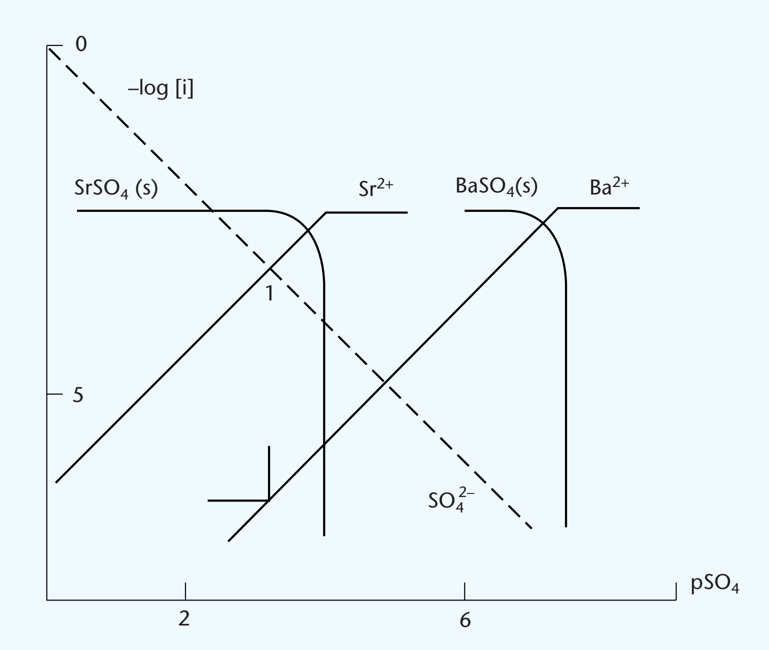


FIGURA 5.6 Diagrama logarítmico para el estudio de la separación de los iones Ba^{2+} y Sr^{2+}.

Estos datos y las ecuaciones anteriores nos han permitido obtener el diagrama de la Fig. 5.6.

Para responder ahora a la pregunta propuesta tenemos que considerar que de acuerdo con los últimos cálculos la cantidad de ion SO_4^{2-} añadida corresponde a la cantidad estequiométrica necesaria para precipitar los sulfatos de Ba^{2+} y Sr^{2+}. Es decir, se cumple que

$$[SO_4^{2-}]_{tot} = [Ba^{2+}]_{tot} + [Sr^{2+}]_{tot}$$

y en el diagrama logarítmico nos encontraremos en el punto 1. En este punto el diagrama nos indica lo siguiente

$$\log [SO_4^{2-}] = \log [Sr^{2+}] = -3{,}3 \qquad [Sr^{2+}] = 10^{-3,3}$$
$$\log [Ba^{2+}] = -6{,}8 \qquad [Ba] = 10^{-6,8}$$

A partir de estos valores, los porcentajes de Sr^{2+} y Ba^{2+} que aún permanecen en disolución, serán

$$\%Sr^{2+} \text{ dis} = \frac{10^{-3,3}}{10^{-2,48}} \times 100 = 15{,}1\%$$
$$\%Ba^{2+} \text{ dis} = \frac{10^{-6,8}}{10^{-2,48}} \times 100 = 5 \cdot 10^{-3}\%$$

Es decir, en las condiciones de trabajo impuestas, el 15% del estroncio total permanece en disolución mientras que precipita un 85%. Por otra parte, la concentración de Ba^{2+} una vez realizada la segunda precipitación es tan pequeña que podemos decir que todo el ion Ba^{2+} ha precipitado como $BaSO_4(s)$.

EJEMPLO ■ 5.5

A una disolución que contiene 10^{-1} mol · dm^{-3} de los iones Ag^+ y Ca^{2+} y 10^{-2} mol · dm^{-3} de Ba^{2+} y Ce^{3+}, se añade una disolución concentrada de ion oxalato ($C_2O_4^{2-}$), y se observa la precipitación de los correspondientes oxalatos metálicos.

a. ¿En qué orden precipitarán los distintos iones metálicos?
b. ¿Es posible teóricamente la separación de los iones Ca^{2+} y Ba^{2+}?
c. ¿Cuál será el valor de la concentración libre de ion $C_2O_4^{2-}$ para que las concentraciones de los iones Ca^{2+} y Ag^+ sean iguales?

Para resolver este problema, es necesario, primeramente, tener en cuenta el siguiente conjunto de reacciones:

$$2Ag^+ + C_2O_4^{2-} = Ag_2C_2O_4(s) \qquad K_{so} = 10^{-11}$$
$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4(s) \qquad K_{so} = 10^{-8,7}$$
$$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} = BaC_2O_4(s) \qquad K_{so} = 10^{-7,8}$$
$$2Ce^{3+} + 3C_2O_4^{2-} = Ce_2(C_2O_4)_3(s) \qquad K_{so} = 10^{-28,6}$$

Y, a partir de las distintas expresiones de K_{so} y de los valores de las concentraciones totales de los distintos metales, hemos obtenido las ecuaciones de las diferentes líneas del diagrama logarítmico de la Fig. 5.7.

línea [Ag^+]	$pC_2O_4 > 8,7$	$\log [Ag^+] = -1$
	$pC_2O_4 < 8,7$	$\log [Ag^+] = -5,5 + \frac{1}{2}\ pC_2O_4$
línea [Ca^{2+}]	$pC_2O_4 > 7,7$	$\log [Ca^{2+}] = -1$
	$pC_2O_4 < 7,7$	$\log [Ca^{2+}] = -8,7 + pC_2O_4$
línea [Ba^{2+}]	$pC_2O_4 > 5,8$	$\log [Ba^{2+}] = -2$
	$pC_2O_4 < 5,8$	$\log [Ba^{2+}] = -7,8 + pC_2O_4$
línea [Ce^{3+}]	$pC_2O_4 > 8,2$	$\log [Ce^{3+}] = -2$
	$pC_2O_4 < 8,2$	$\log [Ce^{3+}] = -14,3 + \frac{3}{2}\ pC_2O_4$

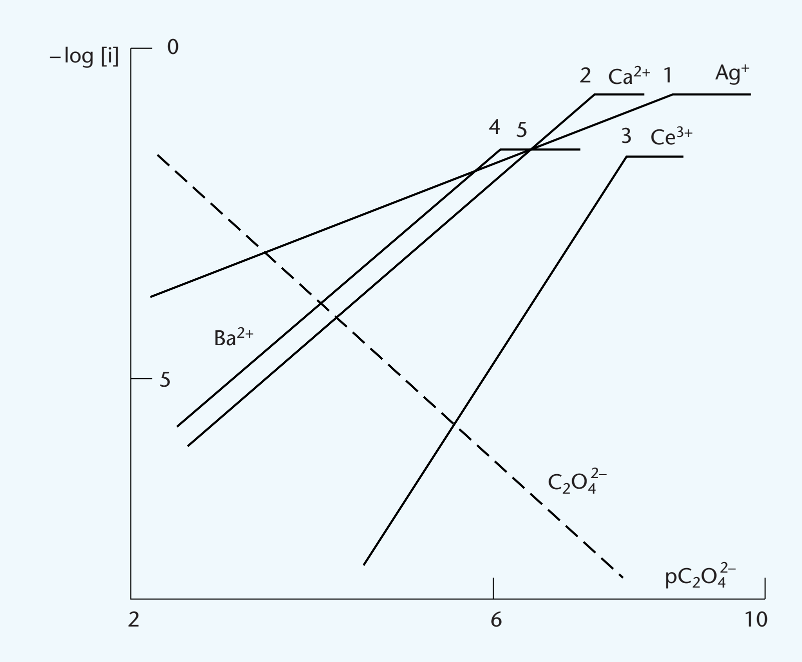


FIGURA 5.7 Diagramas logarítmicos para el estudio de la separación de diversos iones metálicos.

a. Para saber el orden de precipitación de los distintos oxalatos metálicos, es necesario recordar que la precipitación se inicia en el punto de intersección de los dos tramos de cada línea (puntos 1, 2, 3 y 4). Así, el orden de precipitación sería el siguiente, Ag^+, Ce^{3+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}.

b. Para estudiar la separación de los iones Ca^{2+} y Ba^{2+}, volvemos al diagrama logarítmico, que nos indica que primero precipita el compuesto CaC_2O_4(s) (punto 2) y que la precipitación del $BaSO_4$(s) empezaría cuando alcancemos el punto 4. Si nos situamos en el entorno de este punto, podemos considerar los siguientes valores

$$\log\,[Ba^{2+}] = -2 \qquad [Ba^{2+}] = 10^{-2}$$
$$\log\,[Ca^{2+}] = -3 \qquad [Ca^{2+}] = 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

En estas condiciones, el porcentaje de Ca^{2+} presente en la disolución cuando se inicia la precipitación del segundo ion, podrá calcularse de la siguiente forma

$$\%Ca^{2+}\text{dis} = \frac{10^{-3}}{10^{-1}} \times 100 = 1\%$$

Este resultado no indica que, en el momento de iniciarse la precipitación del $BaSO_4$(s), queda aún en disolución un 1% de ion Ca^{2+}. Por tanto, teóricamente sólo habrá precipitado un 99% del Ca^{2+} y por consiguiente la separación de los iones Ca^{2+} y Ba^{2+} no es cuantitativa.

c. Para encontrar el valor de la concentración de ion $C_2O_4^{2-}$ que hace iguales a las concentraciones de los iones Ag^+ y Ba^{2+}, debemos buscar el punto 5 del diagrama, que representa la intersección de ambas líneas. En este punto se cumple:

$$\log\,[Ag^+] = \log\,[Ba^{2+}]$$
$$pC_2O_4 = 4{,}5 \qquad [C_2O_4^{2-}] = 10^{-4{,}5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

5.8 ■ Influencia del medio iónico en la solubilidad

Hasta este punto hemos realizado una serie de cálculos de solubilidad en diferentes medios y condiciones, siempre suponiendo que las disoluciones en estudio se ajustaban a las condiciones de las disoluciones diluidas. Por ello, hemos usado las *constantes de equilibrio* pensando que sus valores eran independientes de la composición y de la fuerza iónica del medio. Estos cálculos nos proporcionan en la mayoría de los casos valores aproximados de la solubilidad, que son aceptables dentro de los límites del trabajo didáctico.

Ahora bien, si queremos obtener valores más exactos de la solubilidad de un compuesto, es necesario tener en cuenta la influencia de la composición del medio sobre el desplazamiento de la reacción principal.

Sabemos que, si agitamos un compuesto del tipo MA(s) con cantidades crecientes de un electrolito, se observarán variaciones en la solubilidad. Es decir, el valor de la solubilidad del compuesto sólido en este nuevo medio es diferente del correspondiente valor en agua. Estas variaciones de solubilidad se deben

principalmente a los cambios en los coeficientes de actividad de los iones componentes en equilibrio con el compuesto sólido, que son más significativos cuando las concentraciones del electrolito son relativamente altas. Por ello, los cálculos de solubilidad en estas condiciones deben realizarse mediante la forma más general de la expresión del producto de solubilidad, que indica la ec. (5.9).

Para estudiar el efecto del medio iónico sobre la solubilidad de un compuesto del tipo MA(s), partamos de la siguiente reacción

$$MA(s) = M + A \tag{5.28}$$

siendo

$$K_{so} = \{M\}\{A\} \tag{5.29}$$

Ahora bien, teniendo en cuenta las siguientes expresiones

$$\{M\} = [M] \cdot y_M$$
$$\{A\} = [A] \cdot y_A$$

donde y representa el coeficiente de actividad de cada ion en la escala molar, la ec. (5.29) podrá escribirse de la siguiente forma

$$K_{so} = [M][A]y_M y_A \tag{5.30}$$

Y, si consideramos que $y_{\pm}^2 = y_M \cdot y_A$

siendo $y_{\pm}$ el coeficiente de actividad iónica media del electrolito, tendremos

$$K_{so} = k_{so}^I y_{\pm}^2 \tag{5.31}$$

Esta expresión nos permite obtener el valor del *producto de solubilidad termodinámico* a partir del *producto de solubilidad estequiométrico,* k_{so}^I, y de los coeficientes de actividad iónica media del electrolito.

Ahora bien, como los coeficientes de actividad disminuyen con la *fuerza iónica* del medio, el valor de la constante k_{so} deberá aumentar en función de I, ya que la *constante termodinámica* K_{so} no varía. Este aumento del valor de la constante k_{so}^I se traduce en un aumento de la solubilidad, que se conoce con el nombre de *efecto salino*.

5.8.1 Solubilidad en presencia de un electrolito inerte

Para obtener una expresión sencilla, que nos permita relacionar el valor de la solubilidad de un compuesto en función de la fuerza iónica del medio, podemos hacer las siguientes consideraciones.

Según indica la teoría de Debye-Hückel, para un valor de la fuerza iónica hasta 0,3 mol · kg^{-1}, el coeficiente de actividad iónica media de un electrolito, podría expresarse de la siguiente forma

$$-\log\ y_{\pm} = 0{,}5\ z_+ z_- \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \tag{5.32}$$

siendo I la fuerza iónica de la disolución, definida de la siguiente forma

$$I = \frac{1}{2}\sum z_i^2[i] \qquad (5.33)$$

donde, z_i, representa la carga del ion y [i], su concentración en mol · dm^{-3}. Así, cuando la fuerza iónica del medio es I mol · dm^{-3}, la solubilidad del compuesto MA(s) podrá expresarse de acuerdo con la ec. (5.20), de la siguiente forma

$$s^I = (k_{so}^I)^{1/2} \qquad (5.34)$$

donde, k_{so}^I es el valor del *producto de solubilidad* del compuesto MA(s), a la *fuerza iónica* del medio iónico en estudio.

Finalmente, para calcular el valor de k_{so}^I en cada caso, podemos considerar la ec. (5.31), que nos permitirá escribir

$$\log K_{so} = \log k_{so}^I + 2 \log y_\pm$$

Y, teniendo en cuenta la ec. (5.32), llegamos a la siguiente expresión

$$\log k_{so}^I = \log K_{so} + 2 \cdot 0{,}5 z_+ z_- \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (5.35)$$

siendo K_{so}, el valor del *producto de solubilidad termodinámico*, que en la mayoría de los casos está tabulado.

Evidentemente, una vez conocido el valor de k_{so}^I, el cálculo de la solubilidad mediante la ec. (5.34), es inmediato.

EJEMPLO ■ 5.6

El *producto de solubilidad termodinámico* del compuesto AgCl(s) es $K_{so} = 10^{-9,7}$. Calcular la solubilidad teórica

a. En agua
b. En una disolución de $NaNO_3$, $5 \cdot 10^{-2}$ mol·dm^{-3}

a. *Solubilidad en agua*. Como ya sabemos, la solubilidad del compuesto AgCl(s) en agua, puede determinarse directamente mediante la siguiente expresión

$$s_o = (K_{so})^{1/2} = 1{,}4 \cdot 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b. *Solubilidad en una disolución de $NaNO_3$*. Para determinar la solubilidad en medio $NaNO_3$, partimos de la idea que agitamos AgCl(s) en una disolución de este electrolito a P y T constantes, hasta que se alcance el equilibrio. En estas condiciones, la ec. (5.35), nos indica

$$\log k_{so}^I = -9{,}7 + \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

ya que $z_{Na^+} = z_{NO_3^-} = 1$.

Ahora bien, el valor de la fuerza iónica del medio se obtendrá mediante las siguientes expresiones

Especies en el sistema $AgCl(s)$, Ag^+, Cl^-, Na^+, NO_3^-

Especies en disueltas Ag^+, Cl^-, Na^+, NO_3^-

Fuerza iónica $I = \frac{1}{2}\sum z_i^2[i] = \frac{1}{2}(1^2[Ag^+] + 1^2[Cl^-] + 1^2[Na^+] + 1^2[NO_3^-])$

Y como las concentraciones de las especies Ag^+ y Cl^- son muy pequeñas, ya que proceden de la disolución del sólido, esta expresión podrá escribirse de la siguiente forma

$$I = \frac{1}{2}([Na^+] + [NO_3^-]) = 5 \cdot 10^{-2} mol \cdot dm^{-3}$$

Aplicando este valor en la expresión de k_{so}^I, tendremos,

$$\log\ k_{so}^I = -9{,}7 + \frac{\sqrt{5 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{5 \cdot 10^{-2}}} = -9{,}5$$

A partir de este valor, la solubilidad se calculará aplicando la siguiente ecuación

$$s^I = (k_{so}^I)^{1/2} = (3{,}2 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$$

Este resultado nos indica que la solubilidad en el medio en estudio es ligeramente mayor que en agua, debido, como hemos dicho, a la presencia de un electrolito inerte.

En general, para estudiar la solubilidad de un compuesto del tipo $M_qA_p(s)$, partimos de las siguientes expresiones

$$M_qA_p = qM + pA$$

$$K_{so} = \{M\}^q\{A\}^p = [M]^q[A]^p\ y_M^q\ y_A^p$$

y como $y_M^q \cdot y_A^p = y_{\pm}^{p+q}$

tendremos $K_{so} = k_{so}^I y_{\pm}^{p+q}$

Tomando logaritmos, y teniendo en cuenta la ec. (5.32), llegamos a la siguiente expresión

$$\log\ k_{so}^I = \log\ K_{so} + (p + q)\ 0{,}5 z_+ z_- \frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} \qquad (5.36)$$

Esta expresión nos permitirá conocer el *producto de solubilidad* del compuesto en estudio a la *fuerza iónica* del medio que estudiamos.

EJEMPLO ■ 5.7

Sabemos que el valor del producto de solubilidad termodinámico del compuesto $Ba(IO_3)_2(s)$ es $K_{so} = 3{,}47 \cdot 10^{-10}$. A partir de esta información, calcular su solubilidad teórica, en los siguientes medios

a. H_2O
b. Disolución de KNO_3, 10^{-1} mol · dm^{-3}

a. *Solubilidad en* H_2O. Para calcular la solubilidad teórica en agua, partimos de la ec. (5.20), que nos indica

$$s_o = \left(\frac{K_{so}}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{3{,}5 \cdot 10^{-10}}{4}\right)^{1/3} = 4{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b. *Solubilidad en disolución de* KNO_3. Partimos de un exceso del compuesto $Ba(IO_3)_2(s)$, que agitamos en una disolución de KNO_3, a P y T constantes, hasta que se alcanza el equilibrio. Cuando esto ocurre, podremos escribir la siguiente reacción

$$Ba(IO_3)_2(s) = Ba(IO_3)_2 \text{ ac} = Ba^{2+} + 2\ IO_3^-$$

siendo

$$K_{so} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 y_{Ba^{2+}} y^2_{IO_3^-}$$

y

$$K_{so} = k^1_{so} y^3_{\pm}$$

Si ahora tenemos en cuenta la ec. (5.36), esta expresión podrá transformarse de la siguiente forma

$$\log k^1_{so} = \log K_{so} + \frac{3 \cdot 0{,}5\ z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \tag{5.37}$$

Ahora bien, como $z_+ = z_{Ba^{2+}} = 2$ y $z_- = z_{IO_3^-} = 1$, tendremos finalmente

$$\log k^I_{so} = \log K_{so} + \frac{3\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} \tag{5.38}$$

Para calcular el valor de la constante k^I_{so}, partimos de las siguientes expresiones

Especies en disolución problema	$Ba(IO_3)_2(s)$, Ba^{2+}, IO_3^-, K^+, NO_3^-
Especies en disueltas	Ba^{2+}, IO_3^-, K^+, NO_3^-
Fuerza iónica	$I = \frac{1}{2} \Sigma z_i^2 [i] = \frac{1}{2} (2^2 [Ba^{2+}] + 1^2 [IO_3^-] + 1^2 [K^+] + [1^2 [NO_3^-])$ $= \frac{1}{2} ([K^+] + [NO_3^-]) = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}

ya que las concentraciones de las especies Ba^{2+} y IO_3^-, procedentes de la disolución del sólido, son comparativamente muy pequeñas. Ahora bien, como $K_{so} = 3{,}47 \cdot 10^{-10}$, de acuerdo con la ec. (5.38), podremos escribir lo siguiente

$$\log k^1_{so} = -9{,}46 + \frac{3\sqrt{0{,}1}}{1 + \sqrt{0{,}1}} = -8{,}73$$

de donde

$$k_{so}^{1} = 1{,}86 \cdot 10^{-9}$$

Finalmente, la solubilidad se determinará según la ec. (5.20) a partir de la siguiente expresión

$$s = \left(\frac{k_{so}}{4}\right)^{1/3} = 7{,}7 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Este valor de la solubilidad es ligeramente superior al obtenido en agua, ya que la reacción de solubilidad tiene lugar en un medio de fuerza iónica moderada.

5.8.2 Solubilidad en presencia de un ion común

Como hemos dicho anteriormente, al agitar en agua un exceso de un compuesto sólido poco soluble, $M_qA_p(s)$, tiene lugar la siguiente reacción

$$M_qA_p(s) = q\ M + p\ A \quad (5.39)$$

siendo

$$K_{so} = [M]^q[A]^p$$

En este contexto, la solubilidad en agua puede ser calculada a partir de las concentraciones de las especies M o A en el equilibrio, como indica la ec. (5.17).

Si ahora agitamos el compuesto poco soluble en una disolución que contenga cualquiera de los iones que componen el precipitado, por ejemplo A, la reacción (5.39) se desplazará hacia la izquierda haciendo disminuir la concentración del ion M y, por consiguiente, la solubilidad del compuesto sólido. Esta disminución de la solubilidad con respecto a su valor en agua está motivada por la presencia en la disolución de un exceso de uno de los iones que forma el precipitado y se conoce con el nombre de efecto del ion común. Evidentemente, cuando la concentración de este ion es moderada o alta, existirán también efectos del medio iónico, que deben considerarse.

a. *Solubilidad en disoluciones diluidas*. Agitamos un compuesto de fórmula $B_qA_p(s)$ en una disolución que contiene C $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ del ion A y, cuando la disolución problema alcanza el equilibrio, calcularemos la solubilidad despreciando, en primera aproximación, los efectos del medio iónico. Por ello, partimos de la ec. (5.18), que nos indica

$$\begin{aligned} [M] &= qs \\ [A] &= ps + C \end{aligned} \quad (5.40)$$

Aplicando estas igualdades a la expresión de K_{so}, tendremos

$$K_{so} = [M]^q[A]^p = (qs)^q(ps + C)^p$$

Ahora bien, como pensamos que existe un exceso de ion A en la disolución problema, podemos suponer que C >> ps y escribir la expresión anterior de la siguiente forma

$$s = \left(\frac{K_{so}}{q^q C^p}\right)^{1/q} \qquad (5.41)$$

Si ahora comparamos esta expresión con la ec. (5.20), veremos fácilmente que la solubilidad del compuesto $B_qA_p(s)$ decrece en presencia de cantidades moderadas de un ion común.

EJEMPLO ■ 5.8 **Determinar la solubilidad del compuesto $BaSO_4(s)$**

a. En agua.
b. En presencia de una disolución 10^{-2} mol · dm^{-3} de Na_2SO_4.
c. En presencia de una disolución 10^{-2} mol · dm^{-3} de $BaCl_2$.

Para determinar el valor de la solubilidad en cualquiera de los tres casos, consideraremos la siguiente reacción

$$BaSO_4(s) = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

y obtendremos el diagrama de la Fig. 5.8, a partir de las siguientes ecuaciones

línea $[Ba^{2+}]$ $\qquad \log [Ba^{2+}] = -10 + pSO_4$
línea $[SO_4^{2-}]$ $\qquad \log [SO_4^{2-}] = -pSO_4$

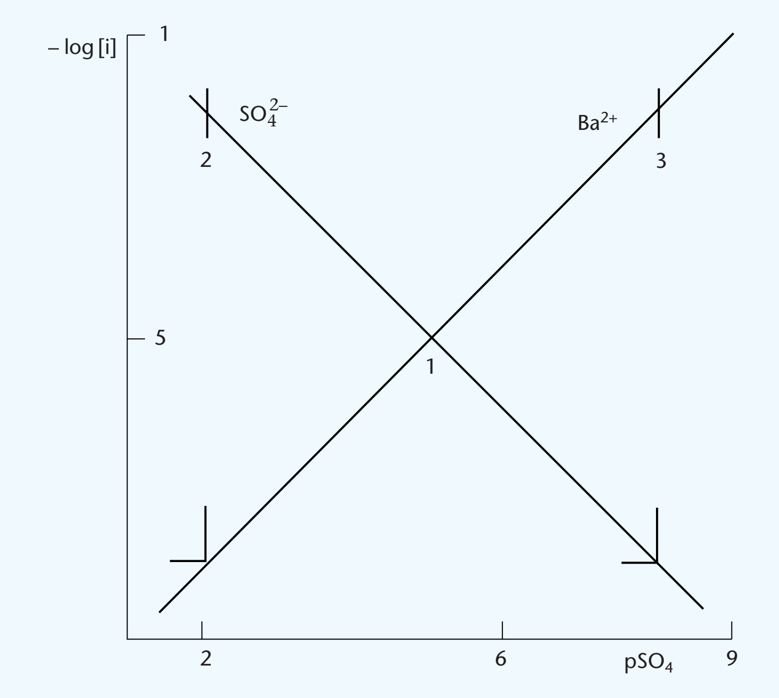


FIGURA 5.8 Diagrama logarítmico para el estudio de la solubilidad del compuesto $BaSO_4(s)$.

a. *Solubilidad en* H_2O. Como hemos indicado anteriormente, la solubilidad en agua, viene determinada por la siguiente condición

$$s = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

Nos encontramos en el punto 1 del diagrama, que nos indica

$$\log [Ba^{2+}] = \log [SO_4^{2-}] = -5$$

y $$s = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b. *Solubilidad en presencia de* Na_2SO_4. Según lo dicho anteriormente, el ion SO_4^{2-} actúa como ion común y su concentración libre es mucho mayor que la existente en disolución como consecuencia de la disolución del precipitado de $BaSO_4$(s). En estas condiciones, podremos escribir lo siguiente

$$[SO_4^{2-}]_{tot} = C = 10^{-2} = [SO_4^{2-}]$$

y $$\log [SO_4^{2-}] = -2$$

Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde podremos obtener los siguientes valores

$$\log [Ba^{2+}] = -8 \qquad \text{y} \qquad s = [Ba^{2+}] = 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

c. *Solubilidad en presencia de* $BaCl_2$. En este caso, el ion Ba^{2+} actúa como ion común. Entonces, podremos escribir lo siguiente

$$[Ba^{2+}]_{tot} = C = 10^{-2} = [Ba^{2+}] \qquad \text{y} \qquad \log [Ba^{2+}] = -2$$

Nos encontramos en el punto 3 del diagrama, donde podremos obtener los siguientes valores

$$pSO_4 = 8 \qquad \text{y} \qquad s = [SO_4^{2-}] = 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Estos resultados nos indican que debido al efecto del ion común, la solubilidad del compuesto $BaSO_4$(s) disminuye casi 1000 veces con respecto a su valor en agua. Por otra parte, como las concentraciones de ion común son iguales en los dos casos, el efecto de disminución de la solubilidad tiene que ser, evidentemente, idéntico. Esta conclusión se hace trivial examinando la ec. (5.41).

b. *Efectos de ion común y medio iónico*. Es evidente, que la presencia de un medio iónico de fuerza moderada producirá un ligero aumento de la solu-bilidad del compuesto $BaSO_4$(s). Por ello, para obtener un valor más exacto de la solubilidad, será necesario calcular el valor de la constante k_{so}^{I} y a partir de este valor obtener la solubilidad mediante la ec. (5.41).

En este contexto, partimos de las ecs. (5.36), que nos permite escribir

$$\log k_{so}^{1} = \log K_{so} + \frac{4\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} = -10 + \frac{4\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (5.42)$$

ya que, $p = q = 1$ y $z_+ = z_- = 2$.

1. *Solubilidad en disolución de* Na_2SO_4. Para determinar la solubilidad en este medio iónico, partimos de las siguientes expresiones

Especies en el sistema	$BaSO_4(s)$, Ba^{2+}, SO_4^{2-}, Na^+,
Especies en disueltas	Ba^{2+}, SO_4^{2-}, Na^+,
Fuerza Iónica	$I = \frac{1}{2}\,(2^2\,[Ba^{2+}] + 2^2\,[SO_4^{2-}] + 1^2\,[Na^+])$
	$= \frac{1}{2}\,(2^2\,[SO_4^{2-}] + 1^2\,[Na^+]) = 3\,[Na_2SO_4]_{tot}$
	$= 3 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$

Aplicando este valor a la ec. (5.42), tendremos

$$\log\ k_{so}^{1} = -10 + \frac{4\sqrt{3 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{3 \cdot 10^{-2}}} = -9{,}85$$

Y, teniendo en cuenta la ec. (5.41),

$$s = \frac{k_{so}^{I}}{[Na_2SO_4]_{tot}} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 1{,}4 \cdot 10^{-8} mol \cdot dm^{-3}$$

Este resultado nos indica un ligero aumento de solubilidad con respecto al valor calculado anteriormente a fuerza iónica igual a cero.

2. *Solubilidad en disolución de* $BaCl_2$. Para calcular la solubilidad del compuesto $BaSO_4(s)$ en este medio, partimos de las siguientes expresiones

Especies en el sistema	$BaSO_4(s)$, Ba^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-
Especies en disueltas	Ba^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-
Fuerza Iónica	$I = \frac{1}{2}\,(2^2\,[Ba^{2+}] + 2^2\,[SO_4^{2-}] + 1^1\,[Cl^-]) =$
	$= \frac{1}{2}\,(4\,[Ba^{2+}]) + [Cl^-]) = 3\,[BaCl_2]_{tot} =$
	$= 3 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$

ya que la concentración del ion SO_4^{2-}, que procede de la disolución del precipitado, es comparativamente muy pequeña.

Finalmente, aplicando este valor de la fuerza iónica a la ec. (5.42) y teniendo en cuenta la ec. (5.41), llegamos a los siguientes valores:

$$\log\ K_{so}^{I} = 10^{-9{,}85} \qquad y \qquad s = 1{,}4 \cdot 10^{-8} mol \cdot dm^{-3}$$

Estos resultados nos indican que si los valores de la fuerza iónica son idénticos, el incremento de la solubilidad debido a los efectos del medio será constante.

CAPÍTULO

6

Influencia de las reacciones simultáneas en los equilibrios de solubilidad

Si consideramos el compuesto sólido parcialmente soluble MA(s), en equilibrio con sus iones componentes, como indica la siguiente reacción

$$MA(s) = M + A$$

podemos pensar que las especies M y A podrían reaccionar con los iones H^+ y OH^-, así como con otras especies existentes en el medio. Si esto ocurre, decimos que se han producido *reacciones simultáneas* y consecuentemente tendrá lugar un desplazamiento hacia la derecha de la reacción principal y un descenso de las concentraciones de los iones reaccionantes. Este desplazamiento de la reacción principal dará lugar a un aumento de la solubilidad del compuesto MA(s) con respecto a su valor en agua.

De una forma general, podemos decir que si ponemos un compuesto sólido parcialmente soluble de fórmula $M_qA_p(s)$ en contacto con agua, cuando se alcance el equilibrio, tendrá lugar la siguiente reacción

$$M_qA_p(s) = q\ M + p\ A \qquad \textbf{(6.1)}$$

siendo

$$K_{so} = [M]^q[A]^p$$

Y, de acuerdo con la ec. (5.20), la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = \left(\frac{K_{so}}{p^p q^q}\right)^{\frac{1}{p+q}} \qquad \textbf{(6.2)}$$

Si ahora añadimos a la disolución problema un tercer componente L, que forme con el ion A^- un compuesto soluble de fórmula general A_mL_n, se producirá un descenso de la concentración de este ion y, de acuerdo con la ec. (6.1), un desplazamiento hacia la derecha de la reacción principal. Este desplazamiento produce la disolución parcial del precipitado, que da lugar a un aumento de la concentración de la especie M en la disolución y, por consiguiente, a un aumento de la solubilidad. Este aumento de la solubilidad, será tanto mayor cuanto más fuertemente se enlacen las especies A y L. Es decir, cuanto mayor sea la *constante de equilibrio* de la siguiente reacción

$$m\ A + n\ L = A_mL_n \qquad ß_{mn}$$

Un caso típico de esta situación se nos presenta cuando queremos explicar la disolución de un precipitado de fórmula $M_qA_p(s)$ con una disolución de un ácido fuerte. Entonces, el componente exterior sería el ion H^+ procedente de una disolución de cualquiera de los siguientes ácidos, HCl, HNO_3, $HClO_4$. En estas condiciones, las reacciones que tienen lugar, podrían escribirse de la siguiente forma

$$M_qA_p(s) = q\ M + p\ A \qquad K_{so}$$
$$m\ A + n\ H^+ = H_nA_m \qquad ß_{mn}$$

Sumando ahora estas reacciones, tendremos

$$M_qA_p(s) + \frac{pn}{m}\ H^+ = qM + \frac{p}{m}H_nA_n \qquad (6.3)$$

siendo

$$K = K_{so}ß_{mn}^{p/m} = \frac{[M]^q[H_nA_m]^{\frac{p}{m}}}{[H^+]^{\frac{np}{m}}}$$

la constante de equilibrio de la reacción total, cuya expresión matemática nos indica que su desplazamiento hacia la derecha depende de la concentración libre del ion H^+. Por ello, el valor de la solubilidad del compuesto $M_qA_p(s)$, dependerá del pH de la disolución en equilibrio.

En otros casos, el aumento de la solubilidad de un compuesto sólido del tipo $M_qA_p(s)$ se debe a la tendencia del ion metálico a la formación de especies complejas de gran estabilidad con los ligandos existentes en el medio. En este caso, la variación de la solubilidad del compuesto sólido con respecto a su valor en agua podría expresarse mediante el siguiente conjunto de reacciones

$$M_qA_p(s) = q\ M + p\ A \qquad K_{so}$$
$$mM + nL = M_mL_n \qquad ß_{mn}$$

y la reacción total podría ser escrita de la siguiente forma

$$M_qA_p(s) + \frac{qn}{m}\ L = \frac{q}{m}\ M_mL_n + pA \qquad (6.4)$$

siendo,

$$K = K_{so}ß_{mn}^{\frac{q}{m}} = \frac{[M_mL_n]^{\frac{q}{m}}[A]^p}{[L]^{\frac{qn}{m}}}$$

Esta reacción nos indica que al añadir el ligando complejante L, se puede producir un desplazamiento a la derecha de la reacción principal y, por consiguiente, una redisolución parcial del precipitado, que da lugar a un aumento de la solubilidad del compuesto sólido. Es evidente que el desplazamiento hacia la derecha de las reacciones (6.3) y (6.4) dependerá del valor de la *constante de equilibrio*, que hemos representado por K. Así, si la constante K tiene un valor alto, la reacción de redisolución se irá desplazando progresivamente hacia la derecha y la solubilidad irá aumentando hasta que se produzca la disolución total del precipitado. Por otra parte, si la constante K tiene un valor bajo, el desplazamiento de las reacciones citadas será pequeño y la solubilidad no variará de forma apreciable hasta que hayamos añadido un gran exceso del ligando L.

Estas consideraciones generales sobre las variaciones de la solubilidad de un compuesto del tipo $M_qA_p(s)$, en función de la composición del medio, podrían resumirse diciendo lo siguiente: si los iones en equilibrio con el compuesto sólido participan en *reacciones simultáneas,* se producirán aumentos de la solubilidad que dependen fundamentalmente de la naturaleza y la fuerza de las citadas reacciones.

Para estudiar el efecto del componente L sobre la solubilidad, partimos de la reacción (6.4), que nos indica que cuando la cantidad de ligando L sea insignificante nos encontramos en un estado de equilibrio, donde la solubilidad depende sólo de las concentraciones de los iones M y A.

Si ahora aumentamos progresivamente la cantidad del ligando L, se inicia un desplazamiento hacia la derecha de la reacción principal, que viene acompañado de una disolución parcial del compuesto $M_qA_p(s)$ y la formación de la especie soluble M_mL_n. En estas condiciones, cuando se alcance el equilibrio, existirán las siguientes especies

Especies en el sistema	M, L, M_mL_n, $M_qA_p(s)$
Especies disueltas	M, L, M_mL_n

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [M]_{tot,\,disuelto} = [M] + m[M_mL_n] \tag{6.5}$$

Esta expresión nos indica que el aumento de la solubilidad dependerá de la extensión de la reacción de formación de la especie compleja. Así, si la constante K es alta, se formará una cantidad apreciable de la especie M_mL_n y la solubilidad aumentará considerablemente mientras que si la constante K es pequeña, se formarán cantidades muy reducidas de la especie M_mL_n y el aumento de la solubilidad será mucho menor.

EJEMPLO ■ 6.1

Se ha determinado experimentalmente que el valor de la solubilidad del compuesto CuCl(s) en contacto con una disolución que contiene 2,0 mol · dm^{-3} de ion cloruro es mayor que el calculado teóricamente a partir del *producto de solubilidad* ($K_{so} = 10^{-6,7}$). Explicar esta diferencia.

Si no tenemos en cuenta el efecto del ion Cl^-, cuando una cantidad de CuCl(s) se pone en contacto con una disolución que no contiene ion cloruro y se alcanza el equilibrio, tiene lugar la siguiente reacción

$$CuCl(s) = Cu^+ + Cl^- \qquad K_{so} \tag{6.6}$$

y la solubilidad podrá calcularse mediante la siguiente expresión

$$s = [Cu]_{tot,\,dis} = [Cu^+] = K_{so}/[Cl^-] = 10^{-7} mol \cdot dm^{-3} \tag{6.7}$$

y $$s = 63{,}5 \cdot 10^{-7} = 0{,}006 \text{ mg/l de Cu}$$

El hecho de que la solubilidad experimental sea mayor que la calculada mediante esta expresión se debe a que el ion Cu^+ tiene una gran tendencia a formar complejos con el ion Cl^-, según indican las siguientes reacciones

$$Cu^+ + Cl^- = CuCl \qquad ß_1 = 10^{2,7}$$
$$Cu^+ + 2\ Cl^- = CuCl_2^- \qquad ß_2 = 10^{5,7}$$
$$Cu^+ + 3\ Cl^- = CuCl_3^{2-} \qquad ß_3 = 10^{6,0}$$

Por ello, si combinamos este conjunto de reacciones con la ec. (6.6), tendremos las siguientes reacciones

$$CuCl(s) = Cu^+ + Cl^- \qquad K_{so}$$

$$CuCl(s) + Cl^- = CuCl \qquad K_{s1} = 10^{-4}$$

$$CuCl(s) + 2Cl^- = CuCl_2^- \qquad K_{s2} = 10^{-1}$$

$$CuCl(s) + 3Cl^- = CuCl_3^{2-} \qquad K_{s3} = 10^{-0,7}$$

siendo $$K_{sn} = K_{so}ß_n = \frac{[CuCl_n^{1-n}]}{[Cl^-]^n}$$

que nos permitirán determinar la solubilidad del compuesto CuCl(s) en función de la concentración de ion Cl^-.

Estas reacciones nos indican que, cuando se alcance el equilibrio, existirán en la disolución problema cantidades diversas de las siguientes especies

Especies en el sistema $\quad$ CuCl(s), Cl^-, Cu^+, CuCl, $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{2-}$

Especies disueltas $\quad$ Cl^-, Cu^+, CuCl, $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{2-}$

Por ello, la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Cu]_{tot,\,disuelto} = [Cu^+] + [CuCl] + [CuCl_2^-] + CuCl_3^{2-}$$

Y considerando la expresión de K_{so}, esta expresión se transformará en

$$\begin{aligned} s &= \frac{K_{so}}{[Cl^-]} + \sum [CuCl_n^{1-n}] \quad n = 1 \text{ a } 3 \\ &= \frac{10^{-6,7}}{2}(1 + K_{sn}[Cl^-]^n) = 3 \cdot 10^{-7} mol \cdot dm^{-3} \end{aligned} \tag{6.8}$$

y $$s = 63,5 \cdot 3 \cdot 10^{-7} = 0,02 \text{ mg/l}$$

Si ahora comparamos las ecs. (6.7) y (6.8), veremos que difieren en el término adicional $[CuCl_n^{1-n}]$, lo que nos indica que el aumento de solubilidad se debe a las reacciones de formación de complejos, que fuerza la disolución del compuesto sólido haciendo pasar cobre monovalente a la fase líquida. Por otra parte, la expresión (6.8) permite explicar mejor la solubilidad del CuCl(s) en medio cloruro, ya que el valor teórico que nos proporciona se ajusta perfectamente al valor obtenido por vía experimental, $s_{exp} = 4 \cdot 10^{-7}$ mol · dm^{-3} = 0,025 mg/l de Cu.

Igualmente, se producen aumentos de la solubilidad de un compuesto sólido cuando el ion metálico reacciona con un ligando diferente del anion que

forma el precipitado. Así, al estudiar la solubilidad del compuesto AgCl(s) en presencia de ion CN^-, podemos de considerar el siguiente conjunto de reacciones

$$\begin{aligned} AgCl(s) &= Ag^+ + Cl^- \qquad K_{so} = 10^{-9,7} \\ Ag^+ + 2\ CN^- &= Ag(CN)_2^- \qquad ß_2 = 10^{21,1} \end{aligned} \tag{6.9}$$

que nos indican que el ion Ag^+ tiene una enorme tendencia a la formación de la especie compleja $Ag(CN)_2^-$. En estas condiciones, cuando el precipitado y la disolución de ion CN^- alcancen el equilibrio, existirán las siguientes especies

Especies en el sistema   AgCl(s), Cl^-, CN^-, Ag^+, $Ag(CN)_2^-$

Especies disueltas Cl^-, CN^-, Ag^+, $Ag(CN)_2^-$

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Ag]_{tot,\ disuelta} = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-]$$

Ahora bien, como el valor de la constante $ß_2$ es muy alto, podemos pensar que la concentración del ion Ag^+ será muy pequeña, aún en presencia de cantidades muy bajas de ion CN^-. En estas condiciones, la expresión anterior tomará la siguiente forma

$$s = [Ag]_{tot,\ disuelta} = [Ag(CN)_2^-]$$

Esta igualdad nos indica que la formación de la especie compleja fuerza el desplazamiento de la primera reacción en (6.9) ya que produce un cambio muy drástico de la concentración libre de ion Ag^+.

De hecho, sería más ilustrativo representar la disolución del compuesto AgCl(s) con ion CN^- mediante la siguiente reacción obtenida a partir de las reacciones en la ec.(6.9),

$$AgCl(s) + 2\ CN^- = Ag(CN)_2^- + Cl^- \tag{6.10}$$

siendo,

$$K_{s2} = K_{so}ß_2 = \frac{[Ag(CN)_2^-][Cl^-]}{[CN^-]^2} = 10^{11,3}$$

El alto valor de la constante K_{s2}, nos confirma la idea preliminar que la solubilidad del compuesto sólido aumentaría considerablemente con respecto a su valor teórico en agua ($s \approx 10^{-5}$ mol · dm^{-3}) aún en presencia de cantidades muy pequeñas de ion CN^-.

Después de estudiar estos ejemplos preliminares, parece claro que la diversidad de los procesos de disolución de precipitados nos lleva al estudio de fenómenos y reacciones muy diferentes cuyo planteamiento general nos introduciría en problemas de cálculo de una cierta complejidad. Por ello, desarrollaremos este apartado de forma progresiva, de acuerdo con la siguiente secuencia.

a) Influencia del pH en la solubilidad
b) Influencia de las reacciones de formación de complejos en la solubilidad

6.2 Influencia del pH en la solubilidad

En este apartado estudiaremos la solubilidad de compuestos sólidos formados entre iones metálicos y aniones de los ácidos carboxílicos, hidróxidos y sulfuros, que pueden ser representados por la fórmula general $M_qA_p(s)$.

6.2.1 Solubilidad de los carboxilatos metálicos

Como sabemos, los aniones de los ácidos carboxílicos, que suelen formar compuestos metálicos poco solubles en agua de fórmula general $M_nA_m(s)$, se comportan como bases débiles que pueden captar protones del medio y proporcionar a la disolución problema especies del tipo H_nA. Esto quiere decir, que si se protona el anión componente del precipitado, la solubilidad dependerá tanto del valor del *producto de solubilidad* como de la acidez el medio.

Un ejemplo típico se nos presenta en el caso del compuesto $CaC_2O_4(s)$, cuya solubilidad varía a medida que tiene lugar la protonación de la base diprótica $C_2O_4^{2-}$. Por ello, su solubilidad dependerá de la acidez del medio.

Para estudiar la solubilidad del compuesto $CaC_2O_4(s)$ en función del pH, consideraremos la siguiente reacción principal

$$CaC_2O_4(s) = Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad K_{so} = 10^{-8,4}$$

Ahora bien, el ion $C_2O_4^{2-}$, es la base del sistema: $H_2C_2O_4$-$HC_2O_4^-$-$C_2O_4^{2-}$ y puede participar en el siguiente conjunto de reacciones

$$C_2O_4^{2-} + H^+ = HC_2O_4^- \qquad ß_1 = 10^{4,2} \qquad (6.11)$$

$$C_2O_4^{2-} + 2\ H^+ = H_2C_2O_4 \qquad ß_2 = 10^{5,5} \qquad (6.12)$$

Todas estas reacciones nos indican que, cuando la disolución problema alcance el equilibrio, existirán las siguientes especies

Especies en el sistema $CaC_2O_4(s)$, Ca^{2+}, $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, H^+, OH^-
Especies disueltas Ca^{2+}, $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, H^+, OH^-

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Ca]_{tot,\, disuelto} = [Ca^{2+}]$$

$$s = [C_2O_4]_{tot,\, disuelto} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

Para obtener una ecuación que nos permita expresar la solubilidad en función de la concentración de ion H^+, igualaremos las expresiones anteriores. Entonces, tendremos

$$s = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

Sacando factor común el término $[C_2O_4^{2-}]$, tendremos

$$s = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]\left(1 + \frac{[HC_2O_4^-]}{[C_2O_4^{2-}]} + \frac{[H_2C_2O_4]}{[C_2O_4^{2-}]}\right)$$

Multiplicando ambos miembros de esta igualdad por $[Ca^{2+}]$ y considerando las expresiones de las constantes K_{so}, $ß_1$ y $ß_2$, llegamos a la siguiente igualdad

$$s^2 = [Ca^{2+}]^2 = K_{so}(1 + ß_1[H^+] + ß_2[H^+]^2)$$

Y, tomando logaritmos, la solubilidad del compuesto $CaC_2O_4(s)$ podrá expresarse de la siguiente forma,

$$\begin{aligned} \log s &= \frac{1}{2} \log K_{so} + \frac{1}{2} \log (1 + \sum ß_n[H^+]^n) \\ &= -4{,}2 + \log (1 + 10^{4,2}[H^+] + 10^{5,5}[H^+]^2) \end{aligned} \qquad (6.13)$$

Esta ecuación ha sido representada en la Fig. 6.1, donde podemos observar dos zonas bien diferenciadas: el intervalo $1 < pH < 5$, donde la solubilidad aumenta a medida que la concentración de H^+ se hace menor, y la zona de $pH > 5$, donde la solubilidad permanece constante. Esto nos indica que, hasta $pH \approx 5$, las reacciones de protonación del ion $C_2O_4^{2-}$ condicionan los valores de la solubilidad, mientras que si $pH > 5$, el anión $C_2O_4^{2-}$ no se protona y la solubilidad se mantiene prácticamente constante.

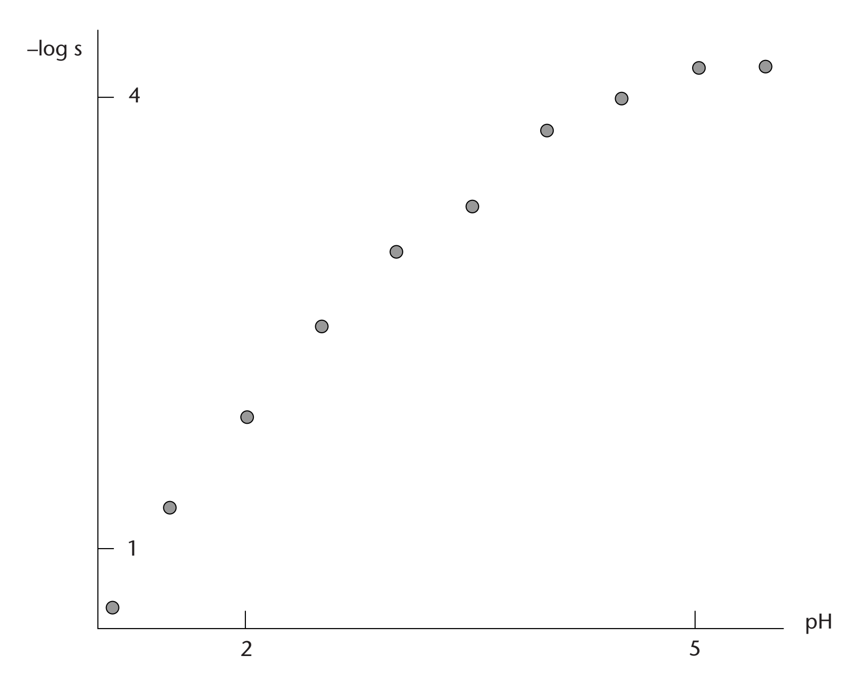


FIGURA 6.1 Curva de solubilidad del oxalato de calcio en función del pH.

Finalmente, para determinar la solubilidad en esta última zona de pH, debemos de considerar que la ec. (6.13) ha de cumplir la siguiente condición

$$1 + \sum ß_n [H^+]^n \approx 1$$

y, por consiguiente,

$$\log s = \frac{1}{2} \log K_{so} = -4{,}2$$

y $$s = 10^{-4{,}2} = 6{,}3\ 10^{-5} \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

Este valor, que coincide con la ordenada de la Fig. 6.1 cuando pH > 5, representa la solubilidad en agua del compuesto $CaC_2O_4(s)$. Ahora bien, como s = $[Ca^{2+}]$, podremos escribir

$$s = 40 \cdot 6{,}3 \cdot 10^{-5} = 2{,}5\ \mathrm{mg/l}$$

Es decir, en una disolución acuosa saturada con $CaC_2O_4(s)$ a pH > 5,1, existirán teóricamente 2,5 mg/l de ion Ca^{2+}.

6.2.2 Solubilidad de los hidróxidos metálicos

Los *hidróxidos metálicos* son compuestos sólidos de fórmula general $M_q(OH)_p(s)$, que se obtienen, generalmente, al añadir iones OH^- a las disoluciones que contienen cationes metálicos. Estos compuestos muestran una escasa solubilidad en agua aunque, en algunos casos, esta solubilidad puede aumentar debido a la aparición de fenómenos de redisolución del precipitado que tienen lugar en las zonas más altas de pH.

En general, las reacciones de solubilidad de los hidróxidos metálicos son muy sencillas y pueden ser representadas por la siguiente reacción

$$M(OH)_n(s) = M^{+n} + nOH^- \qquad K_{so}$$

que nos permite calcular la solubilidad directamente a partir del valor de K_{so}. Además, el desplazamiento de esta reacción puede ser seguido utilizando los diagramas logarítmicos. Tomemos como modelo de este tipo de reacciones, el estudio de la solubilidad del compuesto $Mg(OH)_2(s)$.

6.2.3 Estudio de la solubilidad del compuesto $Mg(OH)_2(s)$

Si agitamos en agua a T y P constantes una determinada cantidad del compuesto $Mg(OH)_2(s)$, se inicia su disolución hasta llegar a un momento en que la cantidad de compuesto sólido que ha pasado a la fase líquida permanece constante. En dicho momento, en el que tiene que quedar parte del compuesto $Mg(OH)_2(s)$ en contacto con la disolución, decimos que se ha alcanzado el equilibrio y podremos escribir las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} Mg(OH)_2(s) &= Mg^{2+} + 2\ OH^- \\ H_2O &= H^+ + OH^- \end{aligned} \qquad (6.14)$$

siendo

$$K_{so} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-10,7}$$
$$K_w = [OH^-][H^+] = 10^{-14} \qquad (6.15)$$

Si ahora sumanos algebraicamente las reacciones en (6.14), tendremos

$$Mg(OH)_2(s) + 2\ H^+ = Mg^{2+} + H_2O$$

siendo

$$*K_{so} = K_{so} \cdot K_w^{-2} = 17,3$$

Esta reacción representa la disolución del compuesto $Mg(OH)_2(s)$ por la acción de un ácido fuerte. Es evidente que el alto valor de la constante $*K_{so}$ nos indica que el desplazamiento de la reacción hacia la derecha está altamente favorecido. Este hecho nos permite decir que la adición de una determinada cantidad de un ácido fuerte a una disolución que contenga $Mg(OH)_2(s)$ en equilibrio con los iones Mg^{2+} y OH^- producirá una disolución parcial o total del sólido, con el consiguiente aumento de la solubilidad.

Diagrama logarítmico. Para facilitar el cálculo de la variación de la solubilidad del compuesto $Mg(OH)_2(s)$ con el pH, construiremos un diagrama logarítmico de concentración como el que se muestra en la Fig. 6.2. En dicho diagrama, hemos representado –log [i], la concentración de cada una de las especies metálicas disueltas, en función de una variable principal, que en este caso es el pH.

Para saber cuantas líneas tendrá el diagrama, consideraremos la ec. (6.14) que nos indica lo siguiente

Especies en el sistema	$Mg(OH)_2(s)$, Mg^{2+}, OH^-, H^+
Especies disueltas	Mg^{2+}, OH^-, H^+

Es decir, como en el equilibrio solo existe una especie metálica disuelta, el diagrama logarítmico tendrá una línea, cuya ecuación deducimos a continuación.

Línea $[Mg^{2+}]$. Si partimos de la expresión de K_{so} en la ec. (6.15), podremos escribir la siguiente ecuación

$$\log K_{so} = \log [Mg^{2+}] + 2 \log [OH^-]$$

Ordenando esta ecuación y teniendo en cuenta la expresión de K_w, llegamos a la siguiente ecuación

$$\log [Mg^{2+}] = \log K_{so} - 2 \log K_w - 2\ pH = \log *K_{so} - 2\ pH$$

Y reemplazando por valores, tendremos

$$\log [Mg^{2+}] = 17,3 - 2\ pH$$

Esta ecuación, que ha sido representada en el diagrama de la Fig 6.2, consta como vemos de dos tramos diferentes. El tramo paralelo al eje de pH, que tiene ordenada constante igual a $-\log C_{Mg}$, donde no existe el sólido, y la línea de pendiente –2. Esta última parte representa la variación de la concentración de ion Mg^{2+} en equilibrio con $Mg(OH)_2(s)$, en función del pH del medio. La intersección de ambos tramos, representa el punto de inicio de la la precipitación del compuesto $Mg(OH)_2(s)$ a partir de una disolución de ion Mg^{2+}. También se ha incluido la línea que representa el compuesto $Mg(OH)_2(s)$ mientras que las líneas H^+ y OH^- no han sido incluidas en el diagrama porque no son necesarias en este caso.

Para estudiar con más detalles la precipitación del compuesto $Mg(OH)_2(s)$, podemos suponer que partimos de una disolución que contiene ion Mg^{2+} ($C_{Mg} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}) a la que vamos añadiendo paulatinamente disolución de NaOH. En este contexto, el diagrama de la Fig. 6.2 nos indica, que la aparición del precipitado debe producirse en el punto 1, donde pH = 9,2.

Si a partir de este punto continuamos las adiciones de ion OH^-, el pH de la disolución va aumentando y la concentración de ion Mg^{2+} desciende de forma progresiva. Así, cuando llegamos al punto 2, (pH ≈ 11), esta concentración es tan pequeña que podemos pensar que la precipitación del ion metálico ha sido completa. Si miramos la línea que corresponde al compuesto sólido podemos ver que estamos en la zona de precipitación total.

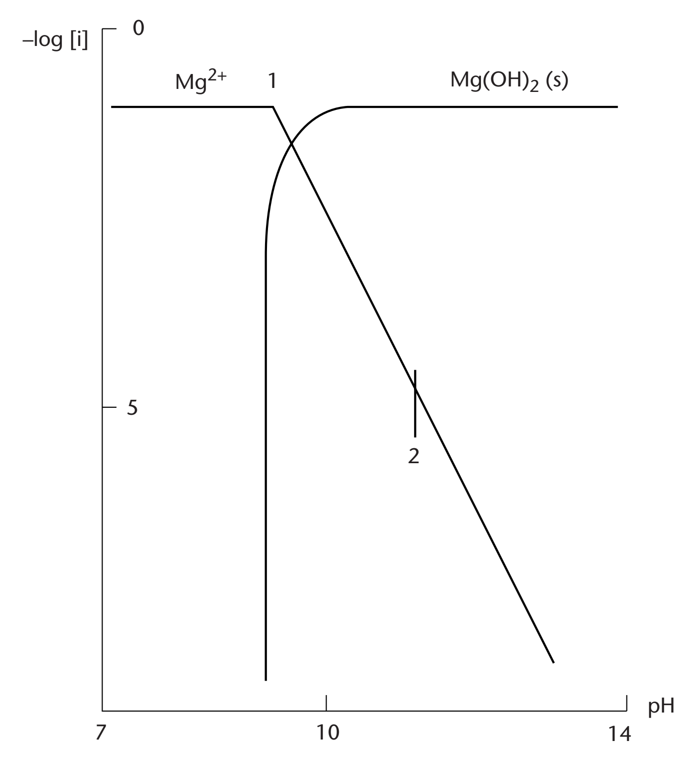


FIGURA 6.2 Diagrama logarítmico para el estudio de la precipitación de $Mg(OH)_2$ (s).

Para comprobar numéricamente si la precipitación ha tenido lugar de forma completa, podemos calcular el porcentaje de ion Mg^{2+} que permanece en la disolución y, a partir de este valor, determinar el porcentaje del magnesio total que ha precipitado. Para ello, nos situaremos sobre la línea Mg^{2+} en el punto de abscisa pH = 11,1. Entonces, tendremos

$$\mathrm{pH} = 11{,}1 \qquad \log\,[\mathrm{Mg}^{2+}] = -5 \qquad [\mathrm{Mg}^{2+}] = 10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

Ahora bien, como $C_{Mg} = 10^{-1}$, el porcentaje de ion Mg^{2+} en disolución vendrá dado por la siguiente expresión

$$\%\mathrm{Mg}^{2+}_{\mathrm{disuelto}} = \frac{[\mathrm{Mg}^{2+}]}{C_{\mathrm{Mg}}}\times 100 = \frac{10^{-5}\cdot 10^{-2}}{10^{-1}} = 0{,}01\%$$

Es decir, en la disolución queda el 0,01 % del magnesio total y ha precipitado el 99,99 % restante en forma de $Mg(OH)_2(s)$.

Finalmente, para calcular la solubilidad de este compuesto sólido a cualquier valor del pH, tenemos de recordar que el ion Mg^{2+} es la única especie metálica en disolución cuando alcanza el equilibrio. En estas condiciones, la solubilidad se calculará mediante la siguiente expresión

$$s = [\mathrm{Mg}^{2+}] \qquad \mathrm{y} \qquad \log s = \log\,[\mathrm{Mg}^{2+}]$$

Es decir, la solubilidad será igual a la concentración libre del ion Mg^{2+}. Ahora bien, como el término log $[Mg^{2+}]$ se puede leer directamente en el diagrama a cualquier valor del pH, el cálculo del valor de la solubilidad es directo. Así, si pH = 10,

$$\log\,[\mathrm{Mg}^{2+}] = -3{,}8 \qquad \mathrm{y} \qquad s = 10^{-3{,}8} = 1{,}6\cdot 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

y $$s = 24{,}3\cdot 1{,}6\cdot 10^{-4}\cdot 10^{3} = 3{,}9\ \mathrm{mg/l\ de\ Mg}$$

Es decir, en una disolución acuosa en contacto con $Mg(OH)_2(s)$ a pH = 10, existirán teóricamente 3,9 mg/L de ion Mg^{2+}.

6.2.4 Solubilidad de otros hidróxidos metálicos

De forma general, las solubilidades de los hidróxidos metálicos en función del pH pueden ser explicadas mediante la siguiente reacción

$$\mathrm{M(OH)_n(s) + nH^+ = M^{n+} + nH_2O} \qquad (6.16)$$

siendo

$$^*K_{so} = K_{so}\cdot K_w^{-n} = \frac{[\mathrm{M}^{n+}]}{[\mathrm{H}^+]^n} \qquad (6.17)$$

la constante de equilibrio que representa el proceso de disolución del compuesto sólido por la acción de un ácido fuerte.

Si ahora tomamos logaritmos en esta última expresión, tendremos

$$\log\,[\mathrm{M}^{n+}] = \log\,{}^*K_{so} - n\ \mathrm{pH} \qquad (6.18)$$

Esta ecuación nos indica que el desplazamiento de la reacción (6.16) puede ser seguido mediante un diagrama logarítmico, donde representaremos el término log $[M^{n+}]$, en función del pH. En la Fig. 6.3 se han representado las siguientes ecuaciones

$$\log [Fe^{3+}] = 4 - 3\ pH$$
$$\log [Fe^{2+}] = 13 - 2\ pH$$
$$\log [Zn^{2+}] = 11 - 2\ pH$$
$$\log [Mn^{2+}] = 15 - 2\ pH$$

que en cada caso, nos indica la variación de la concentración de un ion en equilibrio con el hidróxido sólido correspondiente, en función del pH. Para obtener dichas ecuaciones, hemos considerado los siguientes valores del producto de solubilidad

$Fe(OH)_3(s)$	$pK_{so} = 38$	$Fe(OH)_2(s)$	$= 15$
$Zn(OH)_2(s)$	$= 17$	$Mn(OH)_2(s)$	$= 13$

Para estudiar la solubilidad de cualquiera de estos compuestos sólidos, volvemos a la reacción (6.16), que nos indica que cuando se alcance el equilibrio existirán las siguientes especies

Especies en el sistema	$M(OH)_n(s)$, M^{n+}, H^+, OH^-
Especies disueltas	M^{n+}, H^+, OH^-

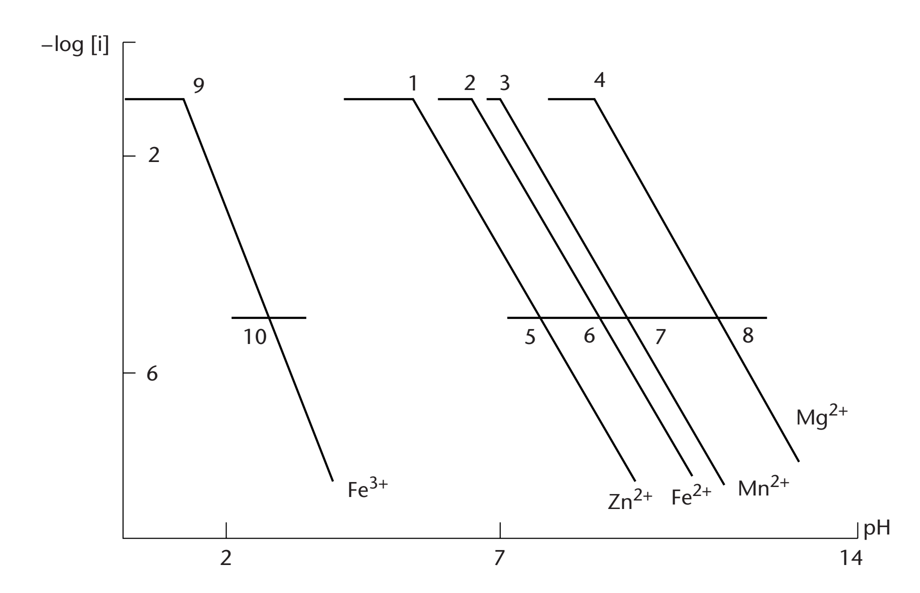


FIGURA 6.3 Diagramas logarítmicos para el estudio de la precipitación de algunos hidróxidos sólidos.

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [M]_{tot,\,disuelto} = [M^{n+}]$$

y

$$\log s = \log [M^{n+}]$$

Es decir, la solubilidad de cada uno de los hidróxidos metálicos en función del pH, se calculará mediante el valor de log $[M^{n+}]$, que se puede leer directamente en el diagrama. Así, por ejemplo, a partir del diagrama de la Fig. 6.3 podrán obtenerse los siguientes valores de solubilidad a pH = 9,5,

$$Mg(OH)_2(s) \qquad s = 10^{-1,9}$$

$$Mn(OH)_2(s) \qquad s = 10^{-3,8}$$

$$Fe(OH)_2(s) \qquad s = 10^{-5,8}$$

$$Zn(OH)_2(s) \qquad s = 10^{-8} mol \cdot dm^{-3}$$

Para estudiar conjuntamente los procesos de precipitación de los distintos hidróxidos, debemos fijarnos en las intersecciones de la línea horizontal de ordenada constante igual a log $C_M = -1$ con las líneas de los distintos iones. Así, podremos ver que, si exceptuamos el caso del compuesto $Fe(OH)_3(s)$, todos los demás hidróxidos precipitan en el intervalo $6 < pH < 9,1$ (puntos 1 – 4). Y, al ir aumentando el pH progresivamente, se observa que las concentraciones de los distintos iones van descendiendo. Si ahora consideramos que la precipitación se puede considerar completa cuando ha precipitado un 99,99 % del metal total, quedará en disolución un 0,01 % del ion M^{n+}. Entonces, podremos escribir lo siguiente

$$\frac{[M^{n+}]}{C_M} \times 100 = 10^{-2}$$

y

$$\log C_M - \log [M^{n+}] = 4$$

Nos hallamos en los puntos 5, 6, 7 ,8 que se encuentran bajando 4 unidades logarítmicas con respecto al punto de inicio de precipitación de cada ion. Es decir, la precipitación completa de los distintos hidróxidos se produce en el intervalo $7,5 < pH < 10,5$.

El diagrama de la Fig. 6.3 también nos indica que la precipitación del compuesto $Fe(OH)_3(s)$ se produce en el punto 9, cuando pH ≈ 2 y se puede considerar completa cuando se alcanza el punto 10, pH = 3. De todas formas, este diagrama nos refleja una versión simplificada de los fenómenos de precipitación de este compuesto sólido.

Es conocido que el ion Fe^{3+} se hidroliza fuertemente en agua dando lugar a hidroxocomplejos mono y polinucleares que contribuyen al aumento de su solubilidad en agua. Esta situación requiere que la precipitación del ion Fe^{3+} sea estudiada con más detenimiento. Por otra parte, se sabe que los hidróxidos de Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}, etc., experimentan aumentos de solubilidad en las zonas más altas de pH debido a la formación de hidroxocomplejos solubles, que también deben ser tratados más detalladamente.

a) Solubilidad del hidróxido de hierro(III)

Para estudiar de forma aproximada la solubilidad de este compuesto, que representaremos mediante la fórmula FeOOH(s), en función del pH es necesario tener en cuenta el siguiente conjunto de reacciones

$$\begin{aligned} &FeOOH(s) + 3H^+ = Fe^{3+} + 2\ H_2O && p^*K_{so} = 4 \\ &Fe^{3+} + OH^- = FeOH^{2+} && \log ß_1 = 11 \\ &Fe^{3+} + 2\ OH^- = Fe(OH)_2^+ && \log ß_2 = 21{,}7 \end{aligned} \qquad (6.19)$$

que nos indican que el desplazamiento hacia la derecha del equilibrio principal de solubilidad da lugar a iones Fe^{3+}, que una vez en disolución experimentan un proceso de hidrólisis. En estas condiciones, cuando se alcance el equilibrio existirán las siguientes especies

Especies en el sistema	FeOOH(s), Fe^{3+}, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, H^+, OH^-
Especies disueltas	Fe^{3+}, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, H^+, OH^-

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Fe]_{tot,\,disuelto} = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] \qquad (6.20)$$

Ahora bien, teniendo en cuenta las expresiones de las distintas constantes de equilibrio en la ec. (6.19), podremos escribir lo siguiente:

$$s = {}^*K_{so}[H^+]^3(1 + ß_1[OH^-] + ß_2[OH^-]^2)$$

Esta expresión nos permitirá hallar el valor de la solubilidad del compuesto FeOOH(s) a cualquier valor del pH.

Diagrama logarítmico. Para obtener una visión más detallada de la variación de la solubilidad, es interesante obtener el diagrama logarítmico de las especies que permanecen en la disolución en equilibrio con el compuesto FeOOH(s). Este diagrama, contendrá la línea Fe^{3+} y las correspondientes a los distintos hidroxocomplejos, $Fe(OH)^{2+}$ y $Fe(OH)_2^+$, así como la línea representativa del compuesto FeOOH(s).

Línea $[Fe^{3+}]$. Si consideramos la expresión de $^*K_{so}$ en la ec. (6.19) y tomamos logaritmos, tendremos

$$\log [Fe^{3+}] = \log {}^*K_{so} - 3\ pH$$

y sustituyendo,

$$\log [Fe^{3+}] = 4 - 3\ pH \qquad (6.21)$$

Esta ecuación ha sido representada en la Fig.6.4 como una línea recta de pendiente –3.

Línea $[FeOH^{2+}]$: Sumando las dos primeras ecuaciones en (6.19), tendremos

$$FeOOH(s) + 2H^+ = FeOH^{2+} + H_2O$$

cuya constante de equilibrio, K_{s1}, puede expresarse mediante la siguiente expresión

$$K_{s1} = {}^*K_{so}ß_1K_w = \frac{[FeOH^{2+}]}{[H^+]^2}$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log [FeOH^{2+}] = \log K_{s1} - 2 \text{ pH}$$

Y, sustituyendo,

$$\log [FeOH^{2+}] = 1 - 2 \text{ pH} \qquad (6.22)$$

Línea $[Fe(OH)_2^+]$. Combinando la primera y tercera reacciones (6.19), y teniendo en cuenta la expresión de K_w, llegamos a la siguiente reacción

$$FeOOH(s) + H^+ = Fe(OH)_2^+$$

siendo

$$K_{s2} = {}^*K_{so}\beta_2K_w^2 = \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[H^+]}$$

Tomando logaritmos, ordenando y reemplazando por los valores de las constantes, tendremos.

$$\log [Fe(OH)_2^+] = -2{,}3 - \text{pH} \qquad (6.23)$$

La Fig. 6.4 muestra el diagrama completo que ha sido construido utilizando las ecs. (6.21) a (6.23). Este diagrama nos proporcionará los logaritmos de las concentraciones de todas las especies disueltas y a partir de estos valores, el cálculo de la solubilidad como suma de las concentraciones de todas las especies disueltas se hace inmediato.

EJEMPLO ■ 6.2

Calcular la solubilidad del compuesto FeOOH (s) a pH = 4

Para resolver este problema, partimos de la ec. (6.20) y utilizaremos el diagrama de la Fig. 6.4. Así, situándonos en el punto de abscisa pH = 4, podremos leer en el diagrama los siguientes valores de concentración

$$\log [Fe^{3+}] = -8{,}2 \qquad [Fe^{3+}] = 10^{-8,2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\log [FeOH^{2+}] = -7 \qquad [FeOH^{2+}] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\log [Fe(OH)_2^+] = -6{,}3 \qquad [Fe(OH)_2^+] = 10^{-6,3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

y calcular la solubilidad de la siguiente forma

$$s = [Fe]_{tot,\,dis} = 10^{-7,7} + 10^{-7} + 10^{-6,3} = 10^{-6,3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \qquad (6.24)$$

Este resultado nos indica que la solubilidad del compuesto FeOOH(s) a pH = 4, es mucho mayor que la prevista a partir del producto de solubilidad (s = 10^{-8} mol · dm^{-3}). Ello se debe a que la formación de las especies mononucleares $FeOH^{2+}$ y $Fe(OH)_2^+$ producen el desplazamiento hacia la derecha de la reacción principal de solubilidad haciendo pasar una cantidad adicional de metal desde el compuesto sólido a la disolución acuosa.

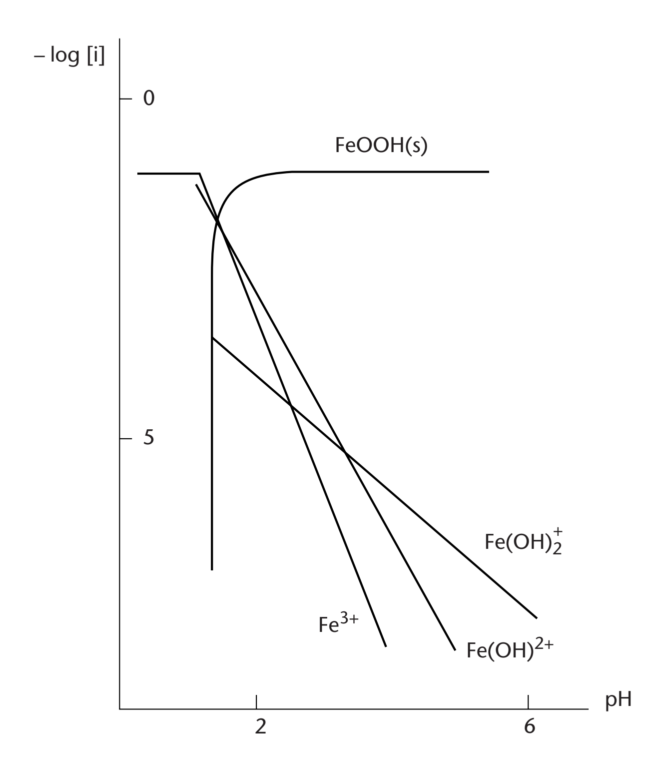


FIGURA 6.4 Diagrama logarítmico para el estudio de la solubillidad del compuesto FeOOH(s).

b) Solubilidad del óxido de talio(III)

Para estudiar la variación de la solubilidad del compuesto Tl_2O_3(s) en función del pH, tenemos que considerar el siguiente conjunto de reacciones

$$\frac{1}{2}\ Tl_2O_3(s) + 3\ H^+ = Tl^{3+} + \frac{3}{2}\ H_2O \qquad p^*K_{so} = 2{,}3$$

$$Tl^{3+} + H_2O = TlOH^{2+} + H^+ \qquad p^*ß_1 = 1{,}2$$

$$Tl^{3+} + 2\ H_2O = Tl(OH)_2^+ + 2\ H^+ \qquad p^*ß_2 = 1$$

que nos indican que una disolución saturada del compuesto sólido contiene ion Tl^{3+} y además diversos iones complejos que proceden de la hidrólisis de este catión. En estas condiciones, cuando se alcance el equilibrio, existirán las siguientes especies

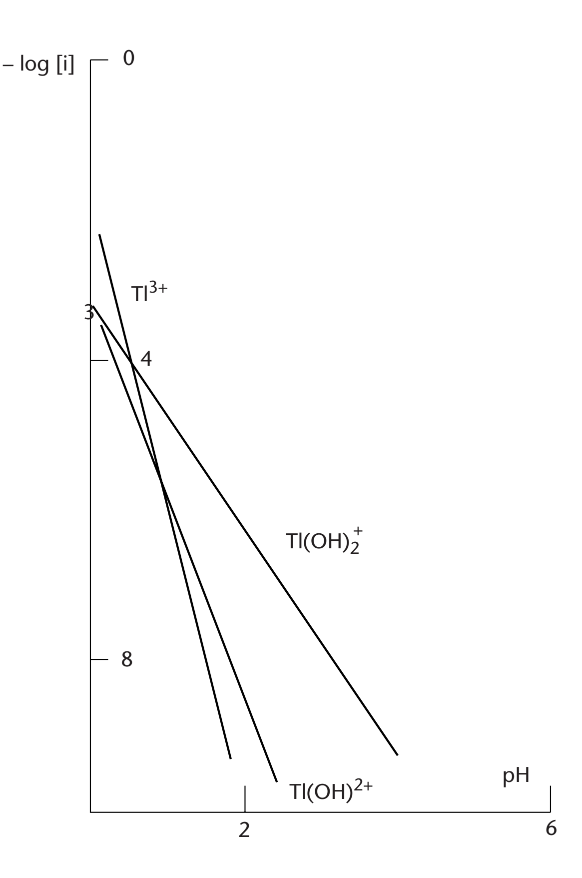


FIGURA 6.5 Diagrama logarítmico para el estudio de la solubilidad del óxido de Tl(III) en función del pH.

Especies el sistema	Tl_2O_3 (s), Tl^{3+}, $TlOH^{2+}$, $Tl(OH)_2^+$, H^+, OH^-
Especies disueltas	Tl^{3+}, $TlOH^{2+}$, $Tl(OH)_2^+$, H^+, OH^-

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Tl]_{tot,\,dis} = [Tl^{3+}] + [TlOH^{2+}] + [Tl(OH)_2^+] \quad (6.25)$$

Para calcular la solubilidad a cualquier valor del pH, hemos construido el diagrama de la Fig. 6.5, donde han sido representadas las siguientes ecuaciones

línea $[Tl^{3+}]$	$\log [Tl^{3+}]$	$= -2{,}3 - 3$ pH
línea $[TlOH^{2+}]$	$\log [TlOH^{2+}]$	$= -3{,}5 - 2$ pH
línea $[Tl(OH)_2^+]$	$\log [Tl(OH)_2^+]$	$= -3{,}3 -$ pH

Este diagrama nos indica que en la zona más ácida predomina la especie Tl^{3+}. Entre $0 < pH < 2$ las ordenadas de las diferentes especies son del mismo orden lo que nos indica que todas las especies parecen contribuir de forma semejante a la solubilidad del compuesto sólido. A partir de pH > 2, las ordenadas de las especies Tl^{3+} y $TlOH^{2+}$ descienden de forma clara y sus concentraciones se pueden considerar despreciables. Finalmente, cuando pH > 4, el predominio de la especie $Tl(OH)_2^+$ es evidente y la concentración de esta especie representa la solubilidad del compuesto sólido.

Para calcular la solubilidad a cualquier valor del pH podemos utilizar directamente la ec. (6.25). Ahora bien, si miramos el diagrama de la Fig. 6.5, veremos que se pueden hacer las siguientes aproximaciones

$$\text{pH} < 4 \qquad s = [Tl^{3+}] + [TlOH^{2+}] + [Tl(OH)_2^+]$$
$$\text{pH} > 4 \qquad s = [Tl(OH)_2^+]$$

En ambos casos, el valor de la solubilidad se obtendrá después de leer en el diagrama las concentraciones de las distintas especies. Así, cuando pH = 4,

$$s = [Tl]_{\text{tot, disuelto}} = [Tl(OH)_2^+] = 10^{-10,6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Este valor nos indica que la cantidad de metal presente en la disolución en equilibrio con el sólido es insignificante.

6.3 Redisolución de los hidróxidos metálicos en función del pH

Como hemos dicho anteriormente, algunos hidróxidos metálicos sólidos insolubles ($Zn(OH)_2(s)$, $Pb(OH)_2(s)$, $Cr(OH)_3(s)$, etc.) en equilibrio con los iones M^{n+} (Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}, etc.) y OH^- se empiezan a redisolver a medida que aumenta el valor del pH. Este fenómeno ha sido explicado suponiendo que el compuesto sólido reacciona con el exceso de iones OH^- del medio para dar lugar a la formación de hidroxocomplejos aniónicos del tipo $M(OH)_r^{+n-r}$. Evidentemente, la formación de estas especies complejas da lugar a aumentos considerables de la solubilidad del precipitado, que en determinadas condiciones experimentales puede llegar a redisolverse totalmente, es decir, a desaparecer físicamente.

6.3.1 Precipitación y redisolución del compuesto $Zn(OH)_2(s)$

Para estudiar la solubilidad de este compuesto sólido en función del pH, debemos tener en cuenta el siguiente conjunto de reacciones

$$\begin{aligned} Zn(OH)_2(s) &= Zn^{2+} + 2\ OH^- \\ Zn(OH)_2(s) + 2\ OH^- &= Zn(OH)_4^{2-} \end{aligned} \qquad (6.26)$$

siendo,

$$\begin{aligned} K_{so} &= [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-17} \\ K_{s4} &= \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[OH^-]^2} = 10^{1,5} \end{aligned} \qquad (6.27)$$

que nos indican que cuando se alcance el equilibrio existirán las siguientes especies

Especies en el sistema	$Zn(OH)_2(s)$, Zn^{2+}, $Zn(OH)_4^{2-}$, H^+, OH^-
Especies disueltas	Zn^{2+}, $Zn(OH)_4^{2-}$, H^+, OH^-

Por ello, la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Zn]_{tot,\ disuelto} = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] \qquad \textbf{(6.28)}$$

Diagrama logarítmico. Para estudiar de forma más detallada la solubilidad del compuesto $Zn(OH)_2(s)$ en función del pH, construiremos un diagrama logarítmico que contenga todas las especies disueltas. En este contexto, el diagrama constará de dos líneas, que corresponden a las especies Zn^{2+} y $Zn(OH)_4^{2-}$. Ahora bien, como la ecuación de la línea $[Zn^{2+}]$ ha sido descrita anteriormente, sólo obtendremos la expresión correspondiente a la especie aniónica.

Línea $[Zn(OH)_4^{2-}]$. Partiendo de la expresión de K_{s4}, teniendo en cuenta la expresión de K_w y los valores de las distintas constantes, llegamos a la siguiente ecuación

$$\log\ [Zn(OH)_4^{2-}] = -26{,}9 + 2\ pH$$

que ha sido representada conjuntamente con la línea $[Zn^{2+}]$ en el diagrama de la Fig. 6.6. En este diagrama hemos representado también la línea correspondiente al compuesto $Zn(OH)_2(s)$,

Estudiaremos ahora los fenómenos de precipitación y redisolución del compuesto $Zn(OH)_2(s)$. Para ello, partimos de una disolución que contiene ion Zn^{2+} ($C_{Zn} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}, pH = 1) y vamos añadiendo progresivamente iones OH^-. Al principio nos encontramos en el tramo horizontal del diagrama, a la izquierda del punto P, donde aún no existe el sólido. Si aumentamos progresivamente el pH, la línea Zn^{2+} mantiene su ordenada constante hasta llegar al punto P, donde se inicia la precipitación del compuesto $Zn(OH)_2(s)$. A partir de este punto hasta pH ≈ 9, la concentración del ion metálico va descendiendo, lo que nos indica que se sigue formando $Zn(OH)_2(s)$. Al llegar al punto donde pH = 9, se cumplirá lo siguiente

$$[Zn^{2+}] = 10^{-6{,}9}$$

y

$$\%\ Zn\ dis. = \frac{[Zn^{2+}]}{C_{Zn}} \times 100 = 2{,}10^{-4}\%$$

Es decir, al quedar una cantidad tan pequeña de metal en la disolución acuosa podremos decir que habrá precipitado todo el ion Zn^{2+} que había en la fase acuosa. Si volvemos al diagrama veremos que a partir del punto 1 la concentración de la especie $Zn(OH)_4^{2-}$ empieza a aumentar progresivamente hasta alcanzar el punto R. Entonces, se produce la redisolución total del compuesto $Zn(OH)_2(s)$, desaparece físicamente el precipitado y todo el zinc que existía en la disolución problema se encuentra formando la especie $Zn(OH)_4^{2-}$. Es decir, la reacción de redisolución del precipitado, ec. (6.26), tiene lugar entre los puntos 1 y R del diagrama.

Si ahora quisiéramos invertir el sentido de esta reacción, es decir, volver a precipitar el compuesto $Zn(OH)_2(s)$ y después redisolverlo en medio ácido, tendríamos que hacer las siguientes consideraciones.

Supongamos que una vez redisuelto el precipitado, la concentración total de zinc no ha variado prácticamente y que nos encontramos en el diagrama a la derecha del punto R, donde pH > 13. Si ahora añadimos una determinada cantidad de ion H^+, el pH empieza a bajar y llegamos al punto R, donde se ob-

serva la formación incipiente del compuesto $Zn(OH)_2(s)$. Entre los puntos R y 1, el compuesto sólido seguirá precipitando y en la disolución problema, predominará la especie $Zn(OH)_4^{2-}$. Es decir, estamos realizando la siguiente reacción

$$Zn(OH)_4^{2-} + 2\ H^+ = Zn(OH)_2(s) + 2\ H_2O$$

Si a partir del punto 1 seguimos bajando el pH, veremos que predominará de forma clara el ion Zn^{2+} mientras que el precipitado empieza su redisolución, que se completa cuando alcanzamos el punto P, donde aún coexisten trazas del compuesto sólido. Es decir, ha tenido lugar la siguiente reacción

$$Zn(OH)_2(s) + 2\ H^+ = Zn^{2+} + H_2O$$

A la izquierda de este punto, el sólido desaparecerá completamente, la disolución problema es de nuevo homogénea y la especie predominante será el ion Zn^{2+}.

Para calcular la solubilidad del compuesto $Zn(OH)_2(s)$ a cualquier valor del pH partiremos de la ec. (6.28) y calcularemos los diferentes términos de concentración existentes en esta expresión mediante la información que nos proporciona el diagrama logarítmico de la Fig. 6.6. Así, cuando pH = 9 la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Zn]_{tot,\ disuelto} = [Zn^{2+}]$$

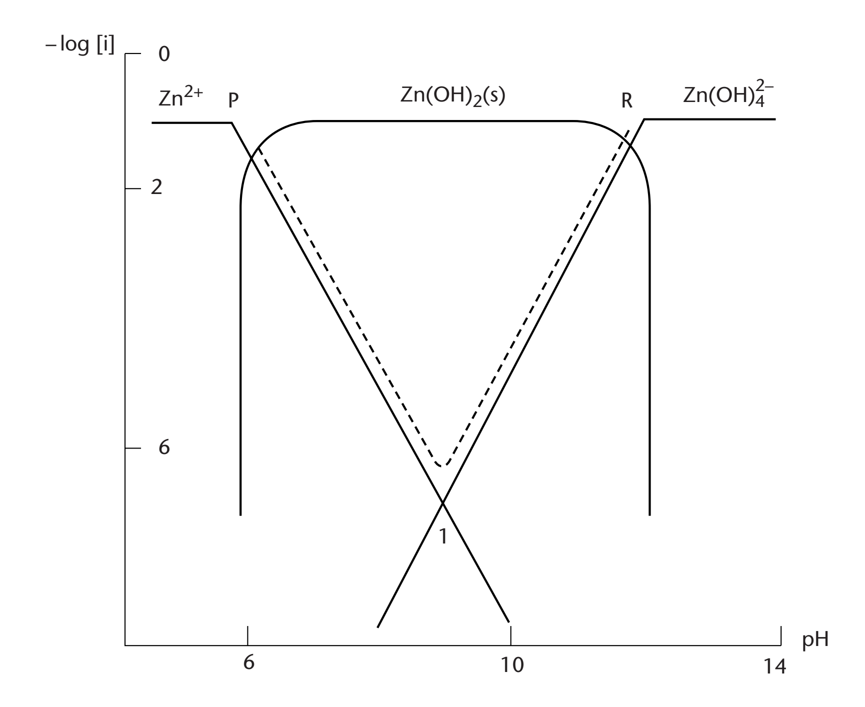


FIGURA 6.6 Diagrama logarítmico y curva de solubilidad del sistema Zn en función del pH.

Y, a partir de la Fig. 6.6, tendremos,

$$\log\ [Zn^{2+}] = \log s = -7$$

y $$s = [Zn^{2+}] = 10^{-7} mol \cdot dm^{-3} = 6,3\ 10^{-3} mg/l \text{ de Zn}$$

Si ahora nos movemos en el diagrama hasta el punto de abscisa, pH = 11, tendremos

$$\log Zn(OH)_4^{2-} = \log s = -5$$

y $$s = [Zn]_{tot,\ dis} = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] =$$
$$= [Zn(OH)_4^{2-}] = 10^{-5} mol \cdot dm^{-3} = 0,63\ mg/l \text{ de Zn}$$

Es decir, el valor de la solubilidad ha aumentado considerablemente debido a la redisolución del compuesto sólido.

Para calcular la solubilidad en el punto 1 del diagrama, volvemos a la expresión (6.28), que nos indica

$$s = [Zn]_{tot,\ disuelto} = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}]$$

Ahora bien, como en dicho punto se cumple

$$[Zn^{2+}] = [Zn(OH)_4^{2-}]$$

tendremos,

$$s = 2[Zn^{2+}] = 2\ [Zn(OH)_4^{2-}]$$

Tomando logaritmos, llegamos a las siguientes expresiones

$$\log s = \log\ [Zn^{2+}] + \log 2 = \log\ [Zn(OH)_4^{2-}] + 0,3 = -7,7$$

y $$s = 2\ 10^{-8} mol \cdot dm^{-3} = 1,3\ 10^{-3}\ mg/l \text{ de Zn}$$

Es decir, el valor de la solubilidad en el punto 1 se calculará, leyendo la ordenada del punto de intersección de las líneas Zn^{2+} y $Zn(OH)_4^{2-}$ y añadiéndole 0,3 unidades.

Curva de solubilidad. Finalmente, con la ayuda de la ec. (6.28) y del diagrama logarítmico hemos obtenido la *curva de solubilidad*, es decir, una forma aproximada de la función log s = f(pH) que está representada como línea de puntos en la Fig. 6.6.

Para construir esta función, hemos hecho las siguientes consideraciones.

a. *A la izquierda del punto 1*. Como ya sabemos, en esta zona se cumple lo siguiente:

$$s = [Zn^{2+}]$$

y $$\log s = \log\ [Zn^{2+}]$$

Es decir, la línea $[Zn^{2+}]$ del diagrama logarítmico coincide con el primer tramo de la curva de solubilidad.

b. *A la derecha del punto 1*. En esta zona podemos hacer las siguientes aproximaciones

$$s = [Zn(OH)_4^{2-}]$$

y

$$\log s = \log [Zn(OH)_4^{2-}]$$

Es decir, la línea $[Zn(OH)_4^{2-}]$ coincide con la parte final de la curva de solubilidad.

c. *En el punto 1*. Como ya sabemos, la solubilidad en este punto puede expresarse de la siguiente forma

$$\log s = \log [Zn^{2+}] + 0{,}3 = \log [Zn(OH)_4^{2-}] + 0{,}3 = -7{,}7$$

Es decir, la ordenada del punto 1 se encuentra 0,3 unidades por encima de la intersección de las líneas que representan las especies Zn^{2+} y $Zn(OH)_4^{2-}$. Finalmente, para obtener la curva de solubilidad, hemos unido los tramos de la función log s haciéndolos pasar a través del punto 1. Esta curva nos indica que a partir de un determinado valor del pH, la solubilidad desciende continuamente hasta alcanzar su valor mínimo en el punto 1. A partir de este punto, la solubilidad crece continuamente hasta que se produce la desaparición del precipitado en el punto R.

Para calcular teóricamente el valor de pH al que se produce el mínimo de solubilidad, podemos partir de la siguiente expresión

$$s = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}]$$

que, con ayuda de las expresiones de las constantes, K_{so}, K_{s4} y K_w, se transformará en

$$s = \frac{K_{SO}}{K_w^2}[H^+]^2 + K_{s4}K_w^2[H^+]^{-2}$$

Derivando esta expresión con respecto a la variable $[H^+]$, tendremos

$$s' = \frac{2\ K_{so}}{K_w^2}\ [H^+] - 2\ K_{so}K_w^2[H^+]^{-3}$$

Ahora bien, como la solubilidad es mínima, se cumplirá que $ds/d[H^+] = 0$ y por consiguiente, tendremos

$$[H^+]^{-4} = \frac{K_{so}}{K_{s4}K_w^4}$$

Tomando logaritmos y sustituyendo los valores de las distintas constantes, tendremos:

$$pH = \frac{1}{4}(\log\ K_{so} - 4\ \log\ K_w - \log\ K_{s4}) =$$

$$= \frac{1}{4}(-17 + 4 \times 14 - 1{,}5) = 9{,}3$$

Este valor es prácticamente idéntico al obtenido en el diagrama en el punto de intersección de las líneas que representan las distintas especies. De todas formas, queda para el alumno comprobar que también se cumple que, $d^2s/d[H^+]^2 > 0$.

6.3.2 Solubilidad de hidróxido de cromo(III)

Según nos indica la bibliografía, para estudiar la solubilidad del compuesto $Cr(OH)_3(s)$ es necesario tener en cuenta el siguiente conjunto de reacciones

$$\begin{aligned} Cr^{3+} + 3\ OH^- &= Cr(OH)_3(s) \\ Cr(OH)_3(s) + OH^- &= Cr(OH)_4^- \end{aligned} \quad (6.29)$$

siendo

$$K_{so} = [Cr^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-30} \quad (6.30)$$

$$K_{s4} = \frac{[Cr(OH)_4^-]}{[OH^-]} = 10^{-0,4}$$

las respectivas constantes de equilibrio. Estas reacciones nos indican, que el hidróxido sólido se puede solubilizar en presencia de un exceso de ion OH^- y formar la especie aniónica $Cr(OH)_4^-$. En este sentido su comportamiento es semejante al del compuesto $Zn(OH)_2(s)$.

También nos indican estas reacciones que, cuando se alcance el equilibrio, existirán las siguientes especies

Especies en el sistema	$Cr(OH)_3(s)$, Cr^{3+}, $Cr(OH)_4^-$, H^+, OH^-
Especies disueltas	Cr^{3+}, $Cr(OH)_4^-$, H^+, OH^-

y la solubilidad podrá expresarse mediante la siguiente ecuación

$$s = [Cr]_{tot,\ disuelto} = [Cr^{3+}] + [Cr(OH)_4^-] \quad (6.31)$$

Para estudiar la solubilidad del compuesto $Cr(OH)_3(s)$, supongamos que partimos de una disolución que contiene ion Cr^{3+} ($C_{Cr} = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$), que ha sido preparada disolviendo una cierta cantidad de $Cr(NO_3)_3(s)$ en agua y añadiéndole HNO_3 hasta que se alcance un valor de pH ≈ 1.

Diagrama logarítmico. El diagrama logarítmico constará de dos líneas (Fig. 6.7) que representan las distintas especies disueltas, cuyas ecuaciones, obtenidas a partir de las expresiones en ec. (6.30), son las siguientes

línea $[Cr^{3+}]$	$\log [Cr^{3+}] = 12 - 3\ pH$
línea $[Cr(OH)_4^-]$	$\log [Cr(OH)_4^-] = -14,4 + pH$

También hemos incluido la línea que representa el compuesto $Cr(OH)_3(s)$. Para estudiar el proceso de precipitación y redisolución del compuesto $Cr(OH)_3(s)$, consideraremos el diagrama logarítmico que nos indica que al principio nos encontramos en el punto de abscisa pH = 1 y ordenada $\log [Cr^{3+}]$ =

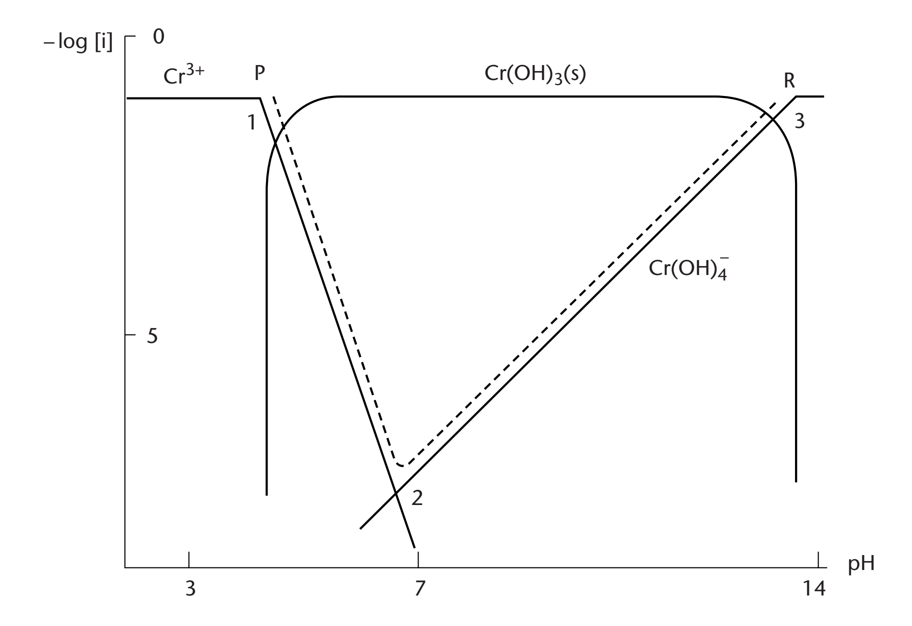


FIGURA 6.7 Diagrama logarítmico y curva de solubilidad del $Cr(OH)_3(s)$ en función del pH.

–1, a la izquierda del punto 1. Si ahora vamos añadiendo ion OH^- nos vamos moviendo hacia la derecha hasta alcanzar el punto P, donde comienza la precipitación del $Cr(OH)_3(s)$ (pH = 4,2). A partir de este punto se inicia el desplazamiento de la primera de las reacciones en (6.29) y aumenta de forma continua la cantidad de $Cr(OH)_3(s)$. Si seguimos aumentando el pH, la concentración de la especie Cr^{3+} irá descendiendo progresivamente hasta alcanzar el punto 2, donde se inicia el desplazamiento hacia la derecha de la segunda reacción, es decir, comienza el proceso de redisolución del sólido. En este punto, pH = 6,6, que se conoce como *punto isoeléctrico*, la solubilidad presenta un mínimo. Si ahora seguimos aumentando el pH, el precipitado se irá redisolviendo poco a poco y aumentará simultáneamente la concentración de la especie $Cr(OH)_4^-$. Así, llegamos al punto R, pH = 13,4, donde se produce la redisolución total del precipitado. Ya no existe $Cr(OH)_3(s)$ y todo el cromo de la disolución se encuentra formando la especie aniónica $Cr(OH)_4^-$.

Curva de solubilidad. Para calcular la solubilidad del $Cr(OH)_3(s)$ a cualquier valor del pH, utilizaremos la ec. (6.31), teniendo en cuenta las siguientes situaciones.

a. *Zona* $4{,}2 < pH < 6{,}6$. Nos encontramos entre los puntos P y 2 del diagrama, donde la concentración de la especie $Cr(OH)_4^-$ se puede considerar despreciable.

Entonces, la ec. (6.31) podrá escribirse de la siguiente forma

$$s = [Cr^{3+}]$$

y

$$\log s = \log [Cr^{3+}]$$

Es decir, la solubilidad en esta zona de pH podrá determinarse a partir de los valores de log $[Cr^{3+}|$, leídos en el diagrama. Es decir, la línea punteada que representa el logaritmo de la solubilidad coincide con la línea log $[Cr^{3+}]$.

b. *Punto isoeléctrico*, pH = 6,6. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde se produce la intersección de las líneas que representan las distintas especies disueltas. En estas condiciones, se cumple que

$$[Cr^{3+}] = [Cr(OH)_4^-]$$

y la ec. (6.31), podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log s = \log [Cr^{3+}] + \log 2 = \log [Cr(OH)_4^-] + 0{,}3 = -7{,}5$$

y $$s = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot dm^{-3}$$

Es decir, la solubilidad se determinará a partir del valor obtenido al sumar 0,3 unidades a la ordenada del punto 2.

c. *Zona 6,6 < pH < 13,4*. Nos encontramos entre los puntos 2 y R, donde la concentración de la especie Cr^{3+}, se puede considerar despreciable. En estas condiciones, la ec. (6.31) tomará la siguiente forma

$$s = [Cr(OH)_4^-]$$

y $$\log s = \log [Cr(OH)_4^-]$$

Es decir, la solubilidad se calculará a partir del valor de log $[Cr(OH)_4^-]$, leído en el diagrama. Por ello, la línea punteada coincide con la línea log $[Cr(OH)_4^-]$.

d. *Zona pH > 13,4*. Nos encontramos a la derecha del punto R, sobre el punto 3. Ya no existe sólido, los equilibrios de solubilidad ya no existen y disponemos de una disolución de cromo trivalente, donde la especie dominante es el complejo aniónico $Cr(OH)_4^-$.

6.3.3 Solubilidad del óxido de plomo(II)

La bibliografía indica que el ion Pb^{2+} forma dos óxidos: uno de color rojo y otro de color amarillo. La forma roja es algo más insoluble que la amarilla debido principalmente a diferencias en las estructuras de los dos compuestos. De todas formas, ambos óxidos se solubilizan en medio moderadamente ácido para dar lugar a la formación de hidroxocomplejos y mientras que en medio básico la solubilización tiene lugar mediante la formación de un complejo aniónico, como indica el siguiente conjunto de reacciones

$$\begin{aligned} &PbO(s) + H_2O = Pb^{2+} + 2\ OH^- && K_{so} = 10^{-15,3} \\ &Pb^{2+} + H_2O = PbOH^+ + H^+ && {}^*ß_1 = 10^{-7,8} \\ &Pb^{2+} + 2\ H_2O = Pb(OH)_2 + 2\ H^+ && {}^*ß_2 = 10^{-17,7} \\ &PbO(s) + OH^- + H_2O = Pb(OH)_3^- && K_{s3} = 10^{-1,3} \end{aligned} \quad (6.32)$$

donde los valores con asterisco representan las constantes de hidrólisis.

Así, cuando la disolución saturada de PbO(s) alcanza el equilibrio, existirán las siguientes especies

Especies en el sistema	PbO(s), Pb^{2+}, $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$, H^+, OH^-
Especies disueltas	Pb^{2+}, $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$, H^+, OH^-

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Pb]_{tot,\ disuelto} = [Pb^{2+}] + [PbOH^+] + [Pb(OH)_2] + [Pb(OH)_3^-] \quad \textbf{(6.33)}$$

Diagrama logarítmico. El diagrama logarítmico de este sistema constará de cuatro líneas que corresponden a las distintas especies disueltas (Fig. 6.8). Las ecuaciones de estas líneas han sido obtenidas como sigue:

Línea [Pb^{2+}]. Teniendo en cuenta la primera de las reacciones (6.32) y la correspondiente a K_w, llegamos a la siguiente reacción

$$PbO(s) + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2O$$

siendo

$$*K_{so} = K_{so}K_w^{-2} = [Pb^{2+}]/[H^+]^2$$

Y, tomando logaritmos, ordenando y reemplazando por los valores de las distintas constantes, tendremos

$$\log\ [Pb^{2+}] = 12{,}7 - 2pH \quad \textbf{(6.34)}$$

Línea [$PbOH^+$]. Sumando las dos primeras reacciones (6.32) y la correspondiente a K_w, tendremos

$$PbO(s) + H^+ = PbOH^+$$

siendo

$$K_{s1} = K_{so}{*}ß_1K_w^{-2} = \frac{[PbOH^+]}{[H^+]} = 10^{4,9}$$

Y, tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log\ [PbOH^+] = 4{,}9 - pH \quad \textbf{(6.35)}$$

Línea [$Pb(OH)_2$]. Sumando la primera y tercera reacciones (6.32), llegamos a la siguiente reacción

$$PbO(s) + H_2O = Pb(OH)_2$$

siendo

$$K_{s2} = K_{so}{*}ß_2 = [Pb(OH)_2]$$

Y, tomando logaritmos y reemplazando por los valores de las distintas constantes, tendremos

$$\log\ [Pb(OH)_2] = \text{constante} = -4{,}96 \qquad \textbf{(6.36)}$$

Esta ecuación nos indica que la concentración de la especie $Pb(OH)_2$ es siempre constante; en la Fig. 6.8 aparece como una línea recta paralela al eje de pH.

Línea $[Pb(OH)_3^-]$. Si consideramos la última de las reacciones (9.32), podremos escribir lo siguiente

$$K_{s3} = \frac{[Pb(OH)_3^-]}{[OH^-]}$$

Tomando logaritmos, teniendo en cuenta la expresión de K_w y reemplazando por los valores de las distintas constantes, llegamos a la siguiente ecuación

$$\log\ [Pb(OH)_3^-] = -15{,}3 + pH \qquad \textbf{(6.37)}$$

En la Fig. 6.8 se muestra el diagrama logarítmico del sistema obtenido a partir de las ecs. (6.34)-(6.37).

Para estudiar el desplazamiento de las reacciones en (6.32), consideraremos una disolución de ion Pb^{2+} ($C_{Pb} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}), a la que vamos añadiendo

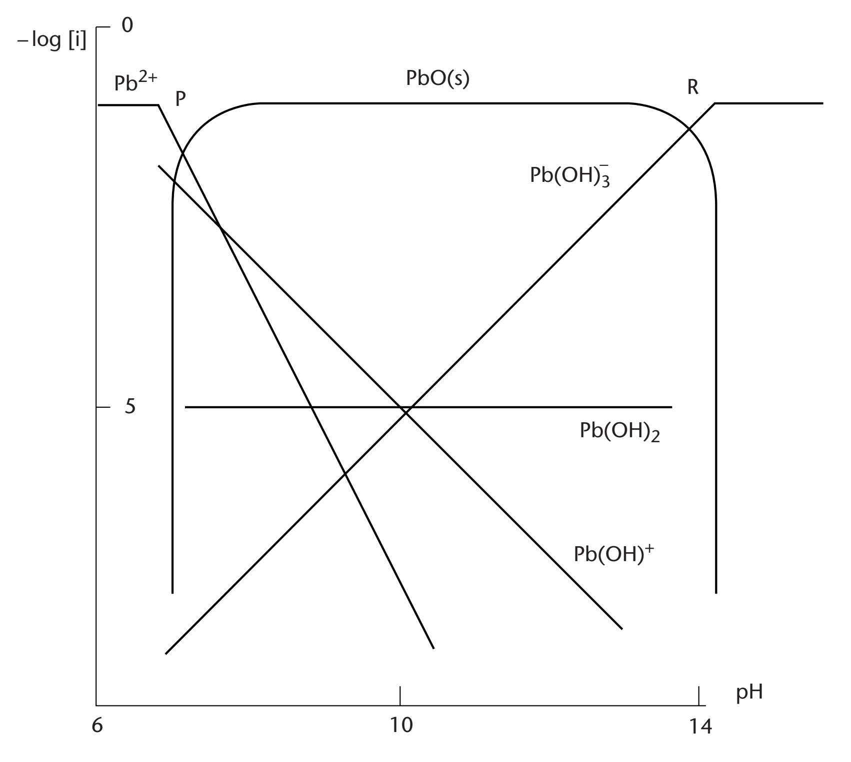


FIGURA 6.8 Diagrama logarítmico para el estudio de la solubilidad de PbO (s) en función del pH.

cantidades crecientes de ion OH^-. En este contexto, el diagrama nos indica que la precipitación del compuesto PbO(s) comienza en el punto P, pH = 6,8, e inmediatamente después se observa la formación del producto de hidrólisis $PbOH^+$, que hace aumentar la cantidad de plomo en la fase líquida en el intervalo 6,8 < pH < 10.

Cuando llegamos a pH ≈ 11, el precipitado comienza a redisolverse debido a la formación de la especie $Pb(OH)_3^-$. Esta forma aniónica predomina hasta el punto R, pH = 14,3, donde se produce la redisolución total del precipitado. A partir de este punto, la disolución problema vuelve a ser totalmente homogénea y predomina la especie $Pb(OH)_3^-$.

Una vez representado el diagrama logarítmico, el cálculo de la solubilidad del compuesto PbO(s) en función del pH es casi inmediato, ya que según indica la ec. (6.33) sólo necesitamos conocer las concentraciones de las distintas especies disueltas, y éstas nos las proporciona el diagrama logarítmico. Así, para obtener la solubilidad del compuesto PbO(s) a pH = 10, partimos de los siguientes datos

$$\log [Pb^{2+}] = -7{,}3 \qquad [Pb^{2+}] = 10^{-7{,}3}\ mol \cdot dm^{-3}$$
$$\log [PbOH^+] = -5{,}2 \qquad [PbOH^+] = 10^{-5{,}2}$$
$$\log [Pb(OH)_2] = -4{,}9 \qquad [Pb(OH)_2] = 10^{-4{,}9}$$
$$\log [Pb(OH)_3^-] = -5{,}4 \qquad [Pb(OH)_3^-] = 10^{-5{,}4}$$

Ahora bien, como el término $[Pb^{2+}]$ es pequeño, se puede considerar despreciable. Entonces, la ec. (6.33) podrá escribirse de la siguiente forma

$$s = [Pb]_{tot,\ disuelto} = [PbOH^+] + [Pb(OH)_2] + [Pb(OH)_3^-] =$$
$$= (10^{-5{,}2} + 10^{-4{,}9} + 10^{-5{,}4}) = 2{,}3 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Si expresamos la solubilidad en mg/l de Pb, tendremos

$$s = 207{,}2 \times 2{,}3 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{3}\ mol \cdot dm^{-3} = 4{,}76\ mg/l$$

Esto quiere decir que si una disolución acuosa a pH = 10 se mantiene en contacto con PbO(s), pasarán a la fase líquida aproximadamente 4,8 mg/L de Pb.

6.3.4 Precipitación de metales en líquidos industriales

Muchos procesos industriales generan líquidos que contienen iones metálicos y ácidos inorgánicos. Estos líquidos, que son generalmente tóxicos, deben ser tratados para eliminar las especies químicas nocivas antes de arrojarlos al exterior (colectores municipales, ríos, mar, etc.).

Un caso conocido es el de las actividades de las industrias de *curtidos de pieles*, donde se utiliza frecuentemente el ion Cr^{3+} como mordiente. De esta forma, al final del proceso de mordentado de la piel queda una gran cantidad de líquido contaminado con este catión metálico.

Para eliminar el ion Cr^{3+}, se añade al líquido una mezcla de ion Fe^{3+} y óxido de calcio, Ca(O(s), como coprecipitante. De esta forma el pH sube hasta 9 y se produce la precipitación de los compuestos FeOOH(s) y $Cr(OH)_3$(s). Una

vez que esta fase sólida ha sedimentado, se filtra el líquido y el residuo obtenido se prensa y se empaqueta posteriormente en forma de ladrillo. Estos ladrillos que contienen metales se trasladan posteriormente a lugares adecuados para su eliminación.

EJEMPLO ■ 6.3

Si tomamos como ejemplo modelo el procedimiento que acabamos de explicar y suponemos que estamos tratando una disolución en la que $C_{Fe} = 10^{-2}$ y $C_{Cr} = 10^{-2}$ mol·dm^{-3} y pH = 8,5:

a. ¿Cuáles serán las concentraciones totales de Cr(III) y Fe(III) en el líquido residual cuando se ha producido la precipitación y separación de los hidróxidos sólidos?

b. Si las cantidades de metal toleradas en cada caso por las normas de medioambiente son 2 mg/L para el Fe(III) y 0,5 mg/L para el Cr(III), ¿se podrían arrojar al exterior los residuos líquidos tratados?

c. ¿Qué ocurriría si añadimos un exceso de CaO(s) y el pH de precipitación fuera igual a 10?

a. Para contestar a estas preguntas tendremos en cuenta los diagramas logarítmicos de las Figs. (6.4) y (6.7), que nos indican que, cuando pH = 8,5, podremos escribir lo siguiente

Hierro. A partir de la Fig. 6.4, tendremos

$$s = [Fe]_{tot,dis} = [Fe(OH)_2^+] = 10^{-10,7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; \text{ moles de Fe/l} = 10^{-10,7}$$

y $$\text{mg Fe/l} = 10^{-10,7} \cdot 10^3 \cdot 55,9 = 1,1\ \mu\text{g/l} < 2 \text{ mg/l}$$

Cromo. A partir del diagrama de la Fig. 6.7 tendremos

$$s = [Cr]_{tot,dis} = [Cr^{3+}] + [Cr(OH)_4^-] = 10^{-5,8}$$

Entonces

$$\text{moles de Cr/l} = 10^{-5,8}$$

y $$\text{mg de Cr/l} = 10^{-5,8} \cdot 10^3 \cdot 52 = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ mg/l} < 0,5 \text{ mg/l}$$

Es decir, como en ambos casos el metal residual está por debajo de los valores sugeridos por las normas medioambientales, podríamos verter el líquido al exterior sin tratamiento ulterior.

c. Si el pH de la disolución problema es igual a 10, podríamos hacer los siguientes cálculos

Hierro. A partir de la Fig. 6.4, tendremos

$$s = [Fe]_{tot,dis} = [Fe(OH)_2^+] = 10^{-12,4}$$
$$\text{moles de Fe/l} = 10^{-12,4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$
$$\text{mg de Fe/l} = 10^{-12,4} \cdot 10^3 \cdot 55,9 = 0,022\ \mu\text{g/l} < 2 \text{ mg/l}$$

Cromo. A partir del diagrama de la Fig. 6.7 tendremos,

$$s = [Cr]_{tot,dis} = [Cr(OH)_4^-] = 10^{-4,3}$$

Entonces,

$$\text{moles de Cr/l} = 10^{-4,3}$$

y $$\text{mg de Cr/l} = 10^{-4.3} \cdot 10^3 \cdot 52 = 2,6 \text{ mg/l} > 0,5 \text{ mg/l}$$

En este caso, el valor del cromo residual supera ampliamente los requisitos medioambientales y, consecuentemente, una disolución de este tipo no puede ser arrojada al exterior sin volver a pasar por un tratamiento adecuado.

6.4 Solubilidad de los sulfuros metálicos

En este apartado presentaremos algunos aspectos interesantes de la solubilidad de los sulfuros metálicos sólidos y su variación en función del pH.

Es conocido que al pasar una corriente de $H_2S(g)$ a través de una disolución que contiene un catión metálico tiene lugar la formación de un compuesto sólido de fórmula general $M_qS_p(s)$, que conocemos con el nombre genérico de sulfuro metálico. Este proceso de precipitación parece estar altamente favorecido ya que la experiencia demuestra que el primer contacto del gas con la disolución da lugar a la aparición de trazas del compuesto sólido.

En la práctica de laboratorio, los sulfuros metálicos se obtienen haciendo burbujear una corriente de $H_2S(g)$ a la presión de 1 atm, a través de una disolución ácida que contenga un catión o una mezcla de ellos. En estas condiciones, cuando la disolución se satura de $H_2S(g)$, se formarán en la disolución problema las especies, H_2S, HS^- y S^{2-} y la precipitación tendrá lugar, mediante la siguiente reacción

$$M_qS_p(s) = qM + pS^{2-} \tag{6.38}$$

siendo,

$$K_{so} = [M]^q[S^{2-}]^p \tag{6.39}$$

Ahora bien, si consideramos el diagrama logarítmico de la Fig. 2.14, veremos que las especies H_2S y HS^- predominan hasta pH = 11, lo que nos hace suponer que en la disolución ácida saturada de $H_2S(g)$ existirán cantidades muy pequeñas de la especie S^{2-}. Por ello, nos parece más fácil plantear el estudio de las reacciones de solubilidad de los sulfuros metálicos mediante una reacción general del tipo

$$M_qS_p(s) + 2\ p\ H^+ = q\ M + p\ H_2S(g)$$

que nos indica el proceso disolución del sulfuro metálico mediante un ácido fuerte (si nos movemos de izquierda a derecha) o el proceso de precipitación (si nos movemos de derecha a izquierda). En este contexto, sabemos que al

saturar la disolución con el compuesto $H_2S(g)$ se forma el ácido diprótico H_2S, que posteriormente se disocia, según indica el siguiente conjunto de reacciones

$$H_2S(g) = H_2S \qquad K_p = 10^{-1}$$
$$H_2S = HS^- + H^+ \qquad pK_{a1} = 7$$
$$HS^- = S^{2-} + H^+ \qquad pK_{a2} = 13$$

Si ahora partimos de la expresión de K_{so} en la ec. (6.39), eliminamos el término $[S^{2-}]$ y tenemos en cuenta las expresiones de K_p, K_{a1} y K_{a2}, llegamos a la siguiente ecuación general

$$M_qS_p(s) + 2\ p\ H^+ = q\ M + p\ H_2S(g) \qquad \textbf{(6.40)}$$

y

$$^*K_{so} = K_{so}K_p^{-p}K_{a1}^{-p}K_{a2}^{-p} = \frac{[M]^q(p_{H_2S(g)}^p)}{[H^+]^{2p}} \qquad \textbf{(6.41)}$$

siendo $^*K_{so}$, la expresión de la *constante de equilibrio* de la reacción y $pH_2S(g)$, la presión parcial del gas. Por otra parte, las reacciones (6.38) y (6.40) nos indican que cuando se alcance el equilibrio existirán las siguientes especies

Especies en el sistema	$M_qS_p(s)$, M, H_2S, HS^-, S^{2-}, H^+, OH^-
Especies disueltas	M, H_2S, HS^-, S^{2-}, H^+, OH^-

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [M]_{tot,dis} = \frac{[M]}{q} \qquad \textbf{(6.42)}$$

Es decir, la solubilidad podrá determinarse a partir de la concentración de metal en la disolución en equilibrio con el compuesto sólido y del valor del coeficiente estequiométrico q, en la reacción (6.40). De todas formas, si despejamos el término [M] en la expresión (6.41), llegamos a la siguiente ecuación

$$[M] = \left(\frac{^*K_{so}[H^+]^{2p}}{p_{H_2S(g)}^p}\right)^{\frac{1}{q}} \qquad \textbf{(6.43)}$$

que nos indica que si la presión parcial de $H_2S(g)$ es constante, la solubilidad es función de la concentración libre de iones hidrógeno y su valor dependerá del pH del medio.

Para estudiar esta dependencia, obtendremos, mediante la ec. (6.43), las expresiones que nos permitan representar los diagramas logarítmicos de los distintos sulfuros metálicos y, posteriormente, realizaremos algunos cálculos sencillos.

6.4.1 Sulfuros de los metales divalentes

Para estudiar la solubilidad de los sulfuros de los metales divalentes, partimos de la ec. (6.40), que con p = q = 1, podrá escribirse de la siguiente forma

$$MS(s) + 2H^+ = M^{2+} + H_2S(g) \qquad \textbf{(6.44)}$$

y $$^*K_{so} = K_{so}K_p^{-1}K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1} = \frac{[M^{2+}]p_{H_2S(g)}}{[H^+]^2} \quad (6.45)$$

Ahora bien, teniendo en cuenta que

$$K_p = \frac{[H_2S]}{p_{H_2S(g)}}$$

esta ecuación se transformará en

$$^*K_{so} = \frac{[M^{2+}]p_{H_2S(g)}}{K_p \cdot [H^+]^2} \quad (6.46)$$

donde la concentración de la especie H_2S está relacionada con la concentración total de S disuelto, de la siguiente forma

$$[S]_{tot,dis} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

Teniendo en cuenta la expresión de K_{a1} y el hecho de que la concentración de ion S^{2-} es despreciable, llegamos a la siguiente expresión

$$[H_2S] = \frac{[S]_{tot,dis}}{1 + K_{a1}[H^+]^{-1}} \quad (6.47)$$

Y aplicando esta expresión en la ec. (6.46) y despejando el término $[M^{2+}]$, tendremos

$$[M^{2+}] = \frac{K_p{}^*K_{so}[H^+]^2(1 + K_{a1}[H^+]^{-1})}{[S]_{tot,dis}}$$

Tomando logaritmos, teniendo en cuenta que cuando $pH_2S(g) = 1$ y $K_p = [S]_{tot,dis} = 10^{-1}$, tendremos

$$\log\,[M^{2+}] = \log\,^*K_{so} - 2\,pH + \log\,(1 + K_{a1}[H^+]^{-1}) \quad (6.48)$$

Esta ecuación nos permitirá determinar la concentración de metal libre en la disolución y, por consiguiente, de acuerdo con la ec. (6.42), la solubilidad de cualquier sulfuro de un metal divalente en una zona de acidez que alcanza hasta pH = 11.

Para facilitar la utilización de esta expresión, podríamos considerar solamente el intervalo $0 < pH < 6$, donde el término $(1 + K_{a1}\,[H^+]^{-1})$ se puede considerar despreciable. En estas condiciones, la ecuación anterior podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log\,[M^{2+}] = \log\,^*K_{so} - 2\,pH \quad (6.49)$$

Es decir, en el intervalo $0 < pH < 6$, la solubilidad de los sulfuros de los metales divalentes varía linealmente con el pH. Esta situación está representada en el diagrama logarítmico de la Fig. 6.9 por la serie de líneas rectas de pendiente –2.

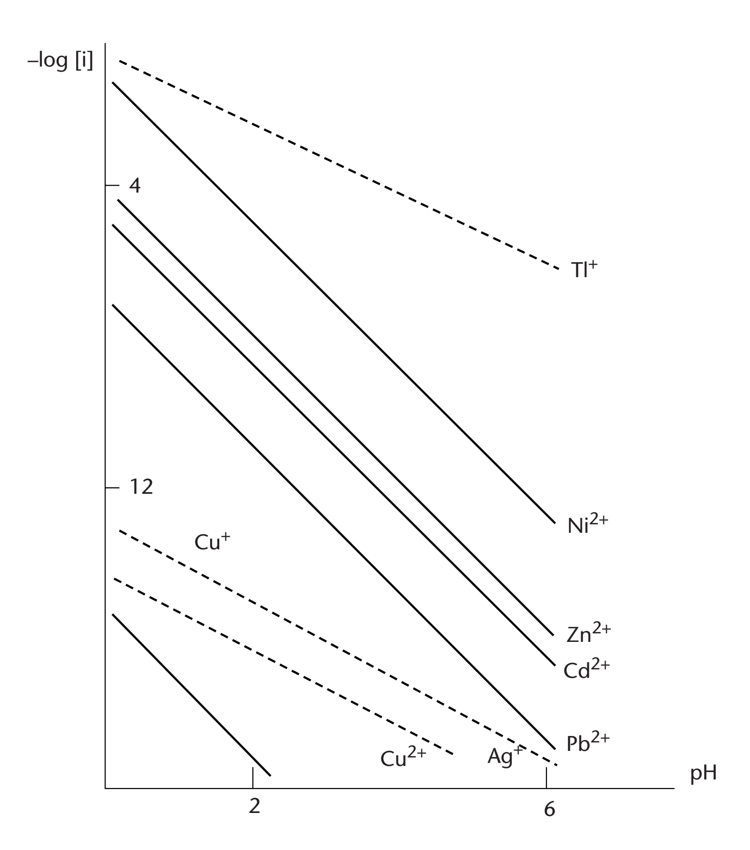


FIGURA 6.9 Diagrama logarítmico para el estudio de la solubilidad de los sulfuros metálicos.

A partir de ahora, nos centraremos en el citado intervalo de pH y obtendremos mediante la ec. (6.49), las ecuaciones de las distintas líneas del diagrama partiendo de los valores de K_{so} y la ec. (6.45):

CdS(s) $\quad K_{so} = 10^{-26} \quad *K_{so} = 10^{-5,1}$

$$\log Cd^{2+} = -5,1 - 2pH$$

CuS(s) $\quad K_{so} = 10^{-36} \quad *K_{so} = 10^{-15}$

$$\log Cu^{2+} = -15 - 2\ pH$$

ZnS(s) $\quad K_{so} = 10^{-25} \quad *K_{so} = 10^{-4}$

$$\log Zn^{2+} = -4 - 2pH$$

PbS(s) $\quad K_{so} = 10^{-28} \quad *K_{so} = 10^{-7}$

$$\log Pb^{2+} = -7 - 2\ pH$$

NiS(s) $\quad K_{so} = 10^{-20} \quad *K_{so} = 1$

$$\log [Ni]^{2+} = -1 - 2\ pH$$

Finalmente, para calcular la solubilidad a cualquier valor del pH, partimos de la ec. (6.42), con q = 1, que puede escribirse de la siguiente forma

$$\log s = \log [M^{2+}]$$

Es decir, la solubilidad se calculará directamente en el diagrama a partir del valor de la ordenada de la línea correspondiente.

6.4.2 Sulfuros de los metales monovalentes

Para estudiar la solubilidad de los sulfuros de los metales monovalentes, partimos de las ecs. (6.40) y (6.41) con q = 2 y p = 1. Entonces, podremos escribir lo siguiente

$$M_2S(s) + 2\ H^+ = 2\ M^+ + H_2S(g) \quad (6.50)$$

$$^*K_{so} = K_{so}K_p^{-1}K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1} = \frac{[M^+]^2 p_{H_2S(g)}}{[H^+]^2} \quad (6.51)$$

Si ahora procedemos como en el caso de los metales divalentes, es decir, tomamos logarítmos en esta expresión teniendo en cuenta la ec. (6.47) y el valor de la constante K_p, llegamos a la siguiente ecuación general

$$\log [M^+] = \frac{1}{2} \log {}^*K_{so} - pH + \frac{1}{2} \log (1 + K_{a1}[H^+]^{-1})$$

Ahora bien si nos limitamos al intervalo 0 < pH < 6, el término $\frac{1}{2}$ log (1 + $K_{a1}[H^+]^{-1}$) es despreciable y la ecuación anterior tomará la siguiente forma

$$\log [M^+] = \frac{1}{2} \log {}^*K_{so} - pH \quad (6.52)$$

A partir de esta expresión, podemos obtener las ecuaciones de las líneas que corresponden a los siguientes compuestos

$Tl_2S(s)$ $\quad K_{so} = 10^{-20,3} \quad {}^*K_{so} = 10^{0,7}$

$\log [Tl^+] = 0,35 - pH$

$Ag_2S(s)$ $\quad K_{so} = 10^{-50} \quad {}^*K_{so} = 10^{-29}$

$\log [Ag^+] = -14,5 - pH$

$Cu_2S(s)$ $\quad K_{so} = 10^{-48} \quad {}^*K_{so} = 10^{-27}$

$\log [Cu^+] = -13,5 - pH$

Finalmente, para calcular la solubilidad de los distintos sulfuros monovalente, es necesario consultar la ec. (6.42) con q = 2, que nos permitirá escribir:

$$\log s = \log [M^+] - 0,3$$

Es decir, la solubilidad para cada valor del pH se determinará a partir de los valores de las ordenadas de las líneas correspondientes del diagrama de la Fig.

6.9. Así, cuando pH = 4, las solubilidades de los distintos compuestos vendrán dadas por los siguientes valores

$$Cu_2S(s) \qquad s = 10^{-17,8}\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$Ag_2S(s) \qquad s = 10^{-18,8}\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$Tl_2S(s) \qquad s = 10^{-3,95}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Los bajos valores de solubilidad obtenidos nos indican que el ion S^{2-} es un óptimo agente de precipitación de muchos iones metálicos.

6.4.3 Precipitación de sulfuros metálicos en líquidos industriales

Muchas industrias galvanoplásticas que realizan determinados tratamientos para el recubrimiento, acabado y limpieza de piezas metálicas generan líquidos muy ácidos que contienen diversos iones metálicos como Cd, Hg, Ag, Co, Ni, etc. Estos metales son generalmente tóxicos y su presencia en el medio ambiente está limitada a valores del orden de 0,1-0,2 mg/L. En estas condiciones, la simple precipitación como hidróxido metálico no es adecuada ya que la cantidad de metal residual rebasa con creces las limitaciones anteriores. En estos caso, se recurre a tratar estas disoluciones ácidas con ion S^{2-}, ya que la baja solubilidad de los sulfuros metálicos hace disminuir considerablemente la cantidad de metal residual y permite ajustar los vertidos a las condiciones exigidas.

EJEMPLO ■ 6.4

Se dispone de una disolución que contiene los iones Cd^{2+} y Ag^{+} en medio fuertemente ácido y, con objeto de precipitar los respectivos sulfuros metálicos, se satura la disolución con ion S^{2-} y se ajusta el pH = 1. Suponiendo que la normativa medioambiental permite como máximo 0,1 mg/l de Ag^{+} y 0,2 mg/l de Cd^{2+}, determinar si una vez finalizado el proceso de filtrado de los sulfuros metálicos sólidos se habrán eliminado los metales tóxicos de la fase líquida.

Para realizar este ejercicio, partimos del diagrama de la Fig. 6.9 y nos situamos en el punto de abscisa pH = 1. Entonces, podremos leer lo siguiente

Plata $\quad \log\ [Ag^{+}] = -15,4$

es decir, $\quad [Ag^{+}] = 10^{-15,4}\ mol/l$

y $\quad mg\ Ag^{+}/l = 10^{-15,4} \cdot 10^{3} \cdot 107,9 \approx 0 < 0,1\ mg/l$

Cadmio $\quad \log\ [Cd^{2+}] = -7,1$

es decir, $\quad [Cd^{2+}] = 10^{-7,1}\ mol/l$

y $\quad mg\ Cd^{2+}/l = 10^{-7,1} \cdot 10^{3} \cdot 112,5 = 0,008 << 0,2\ mg/l$

Estos resultados nos indican que las cantidades residuales de metal están por debajo de los valores exigidos. Por ello, podríamos decir que la disolución problema quedará libre de metales después del proceso de precipitación.

6.5 Aplicaciones de reacciones de solubilidad en volumetrías de precipitación

Las aplicaciones de las reacciones de precipitación en métodos volumétricos de análisis son escasas, ya que sólo algunos sistemas satisfacen los requerimientos exigidos en un procedimiento de este tipo, que, fundamentalmente, son:

a. la existencia de compuestos sólidos de composición estequiométrica conocida y constante. Así, existirá una reacción responsable del proceso y se podrán realizar los cálculos analíticos.

b. las reacciones de formación de los compuestos sólidos deben producirse a una velocidad alta. De esta forma, podremos realizar la valoración por puntos en un tiempo razonable.

Sabemos que muchas reacciones en las que se forman compuestos sólidos de composición constante son cinéticamente lentas y, por ello, inadecuadas para un procedimiento de análisis. Por otra parte, es bastante difícil obtener compuestos sólidos de composición definida, ya que los fenómenos de adsorción, oclusión y coprecipitación son frecuentes en este tipo de reacciones.

A pesar de todo ello, algunas reacciones de formación de precipitados se usan frecuentemente en el campo del análisis químico. Así, se conocen una serie de procedimientos volumétricos que permiten la determinación análitica de ciertas especies químicas, como los iones Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, etc., mediante la precipitación con ion Ag^+.

Igualmente, se puede determinar el ion Ag^+ mediante la formación del compuesto AgX(s) por adición de los iones Cl^-, SCN^-, etc.

Así mismo, la bibliografía nos informa de la determinación de ion SO_4^{2-} mediante la adición de disolución de $BaCl_2$ con la formación de $BaSO_4$(s) y también sobre la determinación de Pb(II) mediante la adición de ion molibdato (MoO_4^{2-}) con formación de $PbMoO_4$(s) y la determinación de Zn(II) mediante el ion $Fe(CN)_6^{4-}$ con formación del compuesto $Zn_2Fe(CN)_6$(s).

6.6 Estudio del proceso de valoración

Para estudiar un proceso de valoración, haremos un tratamiento general del sistema, es decir, obtendremos los diagramas logarítmicos correspondientes, situaremos los puntos más importantes del proceso y representaremos la curva de valoración.

En este contexto, consideraremos que partimos de una muestra líquida que contiene el ion que queremos analizar y que con una bureta vamos añadiendo la especie precipitante. Durante la valoración se observará la formación de un precipitado y daremos por finalizado el proceso cuando el indicador cambie de color.

Ahora bien, como la determinación de iones haluros X^- con ion Ag^+ es el procedimiento más utilizado, iniciaremos el estudio considerando un proceso de este tipo.

Desde esta perspectiva, podemos considerar que el proceso de análisis se basa en la siguiente reacción general

$$X^- + M^+ = MX(s) \tag{6.53}$$

siendo $K_{SO} = [X^-][M^+]$

Ahora bien, esta reacción nos indica que, cuando se haya iniciado la valoración, podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en el sistema MX(s), M^+, X^-

Especies disueltas M^+, X^-

Balance de masas

$$C_X = [X^-] + \frac{n_{MX(s)}}{V_{tot}} = \frac{C_o V_o}{V_{tot}} \quad (6.54)$$

$$C_M = [M^+] + \frac{n_{MX(s)}}{V_{tot}} = \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

6.6.1 Diagrama logarítmico del sistema

El diagrama del sistema en estudio constará de tres líneas: dos que corresponden a las distintas especies en la fase líquida y una al compuesto sólido. Las ecuaciones de estas líneas han sido obtenidas mediante razonamientos y expresiones idénticas a las que hemos utilizado para construir la Fig. 5.3. Por ello, no repetiremos las ecuaciones y dibujaremos directamente el diagrama logarítmico de la Fig. 6.10.

1. *Estudio del proceso de valoración*. El diagrama logarítmico obtenido nos proporcionará la siguiente información:

a. *Punto inicial*. Nos encontramos en el punto P, donde la reacción de precipitación está comenzando. En este punto podemos considerar que la cantidad de precipitado existente es muy pequeña y entonces, según la ec. 6.54, se cumplirá

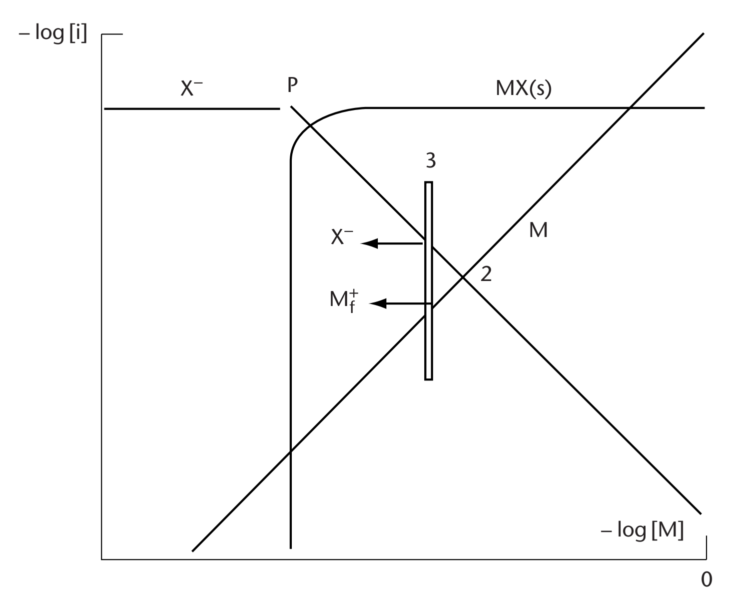


FIGURA 6.10 Diagrama logarítmico para el estudio de una volumetría de precipitación.

$$\log [X^-] = \log C_{X^-}$$

y
$$[X^-] = C_{X^-}$$

b. *Punto de equivalencia*. Corresponde al punto 2 del diagrama donde la reacción (6.53) se ha completado. En este punto se cortan las líneas M^+ y X^- y a partir de la ordenada podemos calcular los valores de $[M^+]_{eq} = [X^-]_{eq}$.

c. *Punto final*. Corresponde al cambio de color del indicador que estemos utilizando y que en el diagrama señalamos con una franja rayada. Esta franja, colocada a la altura del punto 3, corta las distintas líneas del diagrama y nos proporciona los valores de las ordenadas que nos permiten determinar $[M^+]_f$ y $[X^-]_f$.

2. *Cálculos estequiométricos*. En la práctica analítica, cuando se realiza una valoración, disponemos, como datos de partida, los valores de V_o, C_T y V_T. Entonces, cuando lleguemos al punto final, donde cambia de color el indicador, podremos pensar que se cumplen las condiciones de la ec. (6.58). Entonces, tendremos

$$C_{X^-} = C_{M^+}$$

$$C_oV_o = C_TV_T$$

y
$$C_o = \frac{C_TV_T}{V_o} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

6.6.2 Construcción de la curva de valoración

La curva de valoración se suele construir por varias razones. Primero, por razones dicácticas, para estudiar con detalle la evolución del proceso de valoración en función de las reacciones que tienen lugar cuando se produce la adición de valorante. En aquellos casos en que la determinación analítica de un ion se hace por vía instrumental, el procedimiento se sigue con un instrumento que al final de la valoración proporciona una determinada curva y, evidentemente, del estudio de las características de esa curva podremos determinar el punto final de la valoración y hacer los cálculos analíticos pertinentes.

Para obtener la curva de valoración de un proceso como el que estamos describiendo, podemos considerar que desde el punto de vista del procedimiento de laboratorio, realizamos la valoración de V_o cm^3 de un anión X^-, con V_T cm^3 de una disolución estandarizada del ion M^+ (C_T $mol \cdot dm^{-3}$).

Así, para obtener una expresión general que nos permita posteriormente dibujar la curva de valoración, partimos de las ecs. del balance de masas en 6.54. Entonces, restando, podremos obtener la siguiente expresión

$$[X^-] - [M^+] = \frac{C_oV_o}{V_{tot}} - \frac{C_TV_T}{V_{tot}} \qquad (6.55)$$

y, si consideramos la expresión de K_{so} en (6.53), tendremos

$$[X^-] - \frac{K_{so}}{[X^-]} = \frac{C_oV_o}{V_{tot}} - \frac{C_TV_T}{V_{tot}} \qquad (6.56)$$

Esta ecuación nos indica que, dando valores a V_T, podremos obtener los valores de $pX^- = -\log [X^-]$ correspondientes y representar la función, $pX = f(V_T)$, que denominamos *curva de valoración*.

En la práctica didáctica, sin embargo, se construye la curva de valoración de forma aproximada y, para ello, se parte de la ec. (6.55) que se simplifica con ayuda el diagrama logarítmico de la Fig. 6.10. Como en casos anteriores, construiremos la curvas por zonas y distinguiremos las siguientes situaciones.

a. Antes del punto de equivalencia.

b. Punto de equivalencia.

c. Pasado el punto de equivalencia.

a. *Antes del punto de equivalencia*. Nos encontramos en la parte inicial de la curva, todavía lejos del punto 2. En esta zona el diagrama nos indica que

$$[X^-] >> [M^+]$$

y, entonces, la ec. 6.55, podrá escribirse de la siguiente forma

$$[X^-] = \frac{C_o V_o}{V_{tot}} - \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

y

$$-\log [X^-] = pX = \log \frac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}} \qquad (6.57)$$

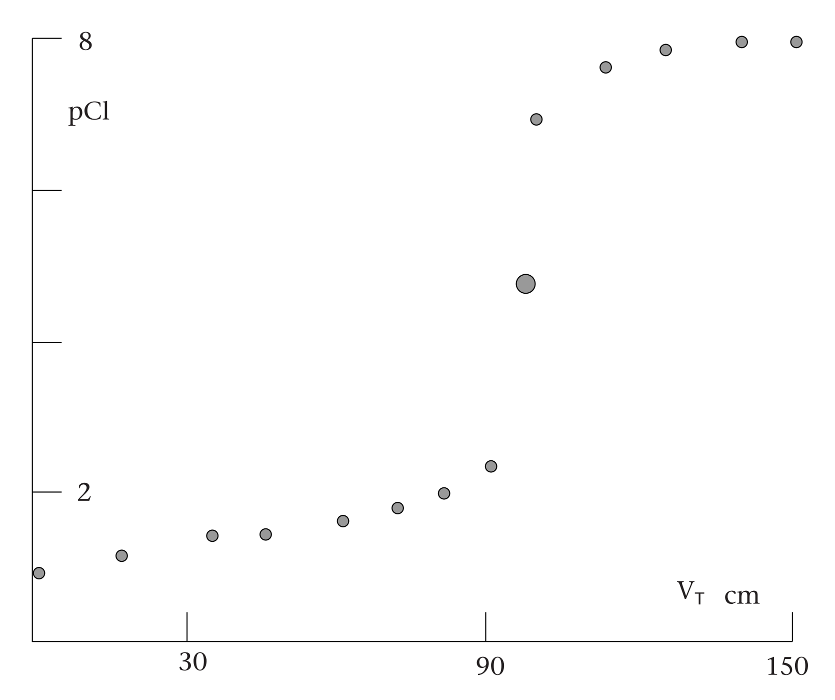


FIGURA 6.11 Curva de valoración del ion Cl^- con disolución estandarizada de ion Ag^+.

En esta parte de la curva, que se muestra en la Fig. 6.11, destacaremos el siguiente punto singular.

a'. *Punto inicial*. En este punto $V_T = 0$ y la ec. (6.57), tomará la siguiente forma

$$-\log\,[X^-] = pX = \log\,C_o \qquad \textbf{(6.57a)}$$

Es decir, el valor de pX en este punto coincide con el logaritmo de la concentración total de la especie que se valora.

b. *Punto de equivalencia*. De acuerdo con la reacción (6.53), en este punto se cumple que

$$C_X = C_M$$

Y, teniendo en cuenta las ecs. (6.54) y (6.56), tendremos

$$C_oV_o = C_TV_T$$

y

$$pX = -\log\,[X^-] = -\frac{1}{2}\log\,K_{so} \qquad \textbf{(6.58)}$$

Es decir, este punto tendrá un valor de abscisa igual a $V_T = C_oV_o/V\,C_T$ y una ordenada igual a $\frac{1}{2}$ log $ß_{so}$.

c. *Pasado el punto de equivalencia*. Nos encontramos en la zona de la derecha del punto 2, donde existe un exceso de la especie valorante. En esta zona, el compuesto MX(s) está totalmente formado y precipitado en el fondo del vaso. Entonces, se cumplirá lo siguiente

$$[M^+] >> [X^-]$$

Y, entonces, la ec. (6.55), podrá escribirse de la siguiente forma

$$-[M^+] = \frac{C_oV_o}{V_{tot}} - \frac{C_TV_T}{V_{tot}}$$

y, teniendo en cuenta la expresión de K_{so}, ec. (6.53), tendremos

$$\frac{K_{so}}{[X^-]} = \frac{C_TV_T - C_oV_o}{V_{tot}}$$

y tomando logaritmo y ordenando,

$$pX = -\log\,[X^-] = -\log\,K_{so} + \log\,\frac{C_TV_T - C_oV_o}{V_{tot}} \qquad \textbf{(6.59)}$$

Esta ecuación nos ha permitido construir el tramo final de la curva de la Fig. 6.11.

EJEMPLO ■ 6.5

Obtener la curva de valoración de una disolución de NaCl con disolución estandarizada de $AgNO_3$, teniendo en cuenta los siguientes datos

Vaso de valoración	**$V_o = 100\ cm^3$ de NaCl, $C_o = 0{,}1\ mol \cdot dm^{-3}$**
Especie que se valora	**Cl^-**
Bureta	**$AgNO_3$, $C_T = 0{,}1\ mol \cdot dm^{-3}$**
Especie valorante	**Ag^+**

En estas condiciones, la reacción que representa el proceso de valoración será

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl(s) \qquad K_{so} = 10^{-9,7}$$

Por otra parte, los datos conocidos al iniciarse la valoración son

$$V_O = 100\ cm^3$$
$$C_O = 0{,}1\ mol \cdot dm^{-3}$$
$$C_T = 0{,}1\ mol \cdot dm^{-3}$$

y, además, el valor de V_T en el punto de equivalencia, será

$$V_T = V_{eq} = \frac{C_o V_o}{C_T} = \frac{100 \times 0{,}1}{0{,}1} = 100\ cm^3$$

A partir de estos datos, las ecs. (6.57) a (6.59) nos ayudarán a obtener las siguientes expresiones

Punto inicial	$V_T = 0$	$pCl = 1$
Antes del punto de equiv.	$V_T < V_{eq}$	$pCl = -\log \dfrac{C_o V_o - C_T V_T}{V_{tot}}$
		$= 10^{-1} \dfrac{100 - V_T}{100 + V_T}$
Punto de equivalencia	$V_T = V_{eq}$	$pCl = -\frac{1}{2} \log K_{so} = 5$
Pasado punto de equivalencia	$V_T > V_{eq}$	$pCl = 9{,}7 + \log\ 10^{-1} \dfrac{100 - V_T}{100 + V_T}$

Ahora dando valores entre 0 y 150 cm^3 a V_T obtendremos una serie de pares de valores (pX, V_T) que nos permitirán obtener la curva de la Fig. 6.11.

6.7 Cálculo del error de valoración

Como ya sabemos, el error de valoración se produce cuando el punto final de la valoración no coincide con el punto de equivalencia. Es decir, si miramos el diagrama de la Fig. 6.10, cuando la valoración finaliza antes o después del punto 2.

En estas condiciones, el *error de valoración* vendrá dado por la siguiente expresión

$$E = C_X - C_M$$

y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas (ec. (6.54)) en el punto final, tendremos

$$E = [X^-]_f - [M^+]_f$$

Si ahora dividimos por la concentración total de la especie que se valora y multiplicamos por 100 obtendremos el porcentaje de error relativo, que puede expresarse mediante la siguiente ecuación

$$\%E_r = \frac{([X^-]_f - [M^+]_f)}{C_X} \times 100 \qquad (6.60)$$

Esta expresión es fácil de manejar, ya que los términos $[X^-]_f$ y $[M^+]_f$ pueden determinarse mediante el diagrama logarítmico, como indicamos en la Fig. 6.10.

6.8 Estudio de los casos más conocidos

Como ya hemos dicho anteriormente, los metodos volumétricos basados en la precipitación de compuestos sólidos tienen su aplicación más importante en la determinación de aniones como Cl^-, I^-, SCN^-. Por ello, estudiaremos con cierto detalle los diferentes aspectos de las dos técnicas de valoración más utilizadas.

6.8.1 Método de Mohr

Este método permite la determinación de iones como Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- utilizando las reacciones de precipitación de los distintos aniones con ion Ag^+. En este procedimiento, la valoración es directa y, por ello, se coloca en un vaso un volumen determinado de una disolución que contiene el ion X^- y desde una bureta se añade una disolución estandarizada de $AgNO_3$ y una gotas de disolución de ion CrO_4^{2-} como indicador. Este ion forma con el ion Ag^+ un precipitado, de color rojo ladrillo, de fórmula $Ag_2CrO_4(s)$, cuya aparición nos indica que hemos alcanzado el punto final. Es conveniente señalar también que el pH de la disolución problema tiene que ser mayor que $pK_{a1} = 6,5$.

Para estudiar el proceso de valoración de una disolución que contiene 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$, de ion Cl^-, podemos considerar que durante el proceso de valoración, tienen lugar las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} Cl^- + Ag^+ &= AgCl(s) & K_{so} &= 10^{-9,7} \\ 2Ag^+ + CrO_4^{2-} &= Ag_2CrO_4(s) & K_{so} &= 10^{-12,2} \\ CrO_4^{2-} + H^+ &= HCrO_4^- & ß_{a1} &= 10^{6,5} \end{aligned} \qquad (6.61)$$

1. *Diagrama logarítmico*. El diagrama logarítmico está compuesto por dos sistemas diferentes. El sistema Ag^+-Cl^- que es el que estamos estudiando y el sistema $Ag_2CrO_4(s)$ que utilizamos como indicador de punto final.

Ahora, con ayuda de estas reacciones, y teniendo en cuenta que $C_{Cr} = 10^{-1}$ $mol \cdot dm^{-3}$, podremos obtener fácilmente las siguientes expresiones

línea Ag^+	$\log [Ag^+] = -\, pAg$
línea Cl^-	$\log [Cl^-] = -\,9{,}7 + pAg$
línea CrO_4^{2-}	$\log [CrO_4^{2-}] = -\,12{,}2 + 2\, pAg$

que nos han permitido obtener el diagrama logarítmico de la Fig. 6 12a.

2. *Proceso de valoración*. Si ahora observamos el diagrama, podremos obtener la siguiente información.

a. *Punto inicial*. Nos encontramos en la zona del punto P_1, donde el compuesto AgCl(s) comienza a precipitar. En esta zona predomina claramente la especie X^-.

b. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde el compuesto AgCl(s) está totalmente formado. En este punto se cumplirá

$$[Cl^-]_{eq} = [Ag^+]_{eq}$$

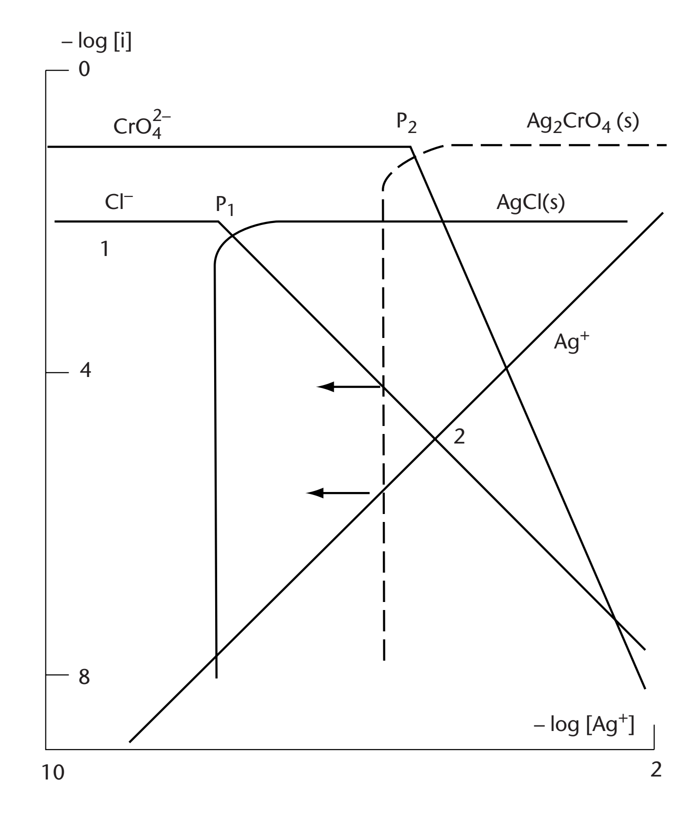


FIGURA 6.12.a Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de ion Cl^- por el método de Mohr.

c. *Punto final*. Nos encontramos en el punto P_2 del diagrama, donde se inicia la formación del compuesto rojo $Ag_2CrO_4(s)$. En este punto podremos leer las ordenadas de las líneas X^- y Ag^+ y obtener los siguientes valores de concentración

$$[Cl^-]_f = 10^{-4,6} \qquad y \qquad [Ag^+]_f = 10^{-5,1} \text{ mol} \cdot dm^{-3}$$

d. *Cálculo del error de valoración*. Una vez determinadas las concentraciones de las diferentes especies en el punto final, el error de valoración de determinará mediante la ec. (6.60), de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \%E_r &= \frac{([Cl^-]_f - [M^+]_f)}{C_X} \times 100 \\ &= \frac{10^{-4,6} - 10^{-5,1}}{10^{-2}} \times 100 = 0{,}17\% \end{aligned} \qquad (6.62)$$

Este valor está dentro de los límites de error impuesto anteriormente. Por ello, si queremos llevar a la práctica esta valoración no tendremos problemas de ningún tipo.

EJEMPLO ■ 6.6

Se ha dicho muchas veces que en el método de Mohr la posición del punto final y, por consiguiente, el error de valoración dependen de la concentración total de ion CrO_4^{2-} presente.

Utilizando el diagrama logarítmico de la Fig. 6.12b, determinar el error de valoración si consideramos las siguientes concentraciones totales de ion CrO_4^{2-}: 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} mol·dm^{-3}.

Para resolver este problema, consideraremos como puntos finales de las distintas valoraciones los puntos del diagrama de la Fig. 6.12b, donde se produce el inicio de la precipitación del compuesto $Ag_2CrO_4(s)$, es decir la aparición de las primeras trazas de color rojo. Estos puntos están señalados en el diagrama mediante la letra P con un subíndice.

En estas condiciones, si leemos las ordenadas de las líneas Ag^+ y Cl^- en los distintos puntos de abscisa P, y tenemos en cuenta la ec. (6.60), podremos obtener la siguiente información

$C_{CrO_4^{2-}}$	$[Cl^-]_f$	$[Ag^+]_f$	% E_r
1,0	$10^{-3,7}$	$10^{-6,1}$	2,0
10^{-1}	$10^{-4,1}$	$10^{-5,6}$	0,79
10^{-2}	$10^{-4,6}$	$10^{-5,1}$	0,17
10^{-3}	$10^{-5,1}$	$10^{-4,6}$	– 0,17
10^{-4}	$10^{-5,.6}$	$10^{-4,1}$	– 0,79

Estos resultados nos indican que el error de valoración va descendiendo a medida que la concentración de ion CrO_4^{2-} se va haciendo menor. Por ello, si rebajamos la concentración inicial del indicador, la precipitación del compuesto $Ag_2CrO_4(s)$ se irá retrasando y así tendremos tiempo a completar la valoración lo más cerca posible del punto 2.

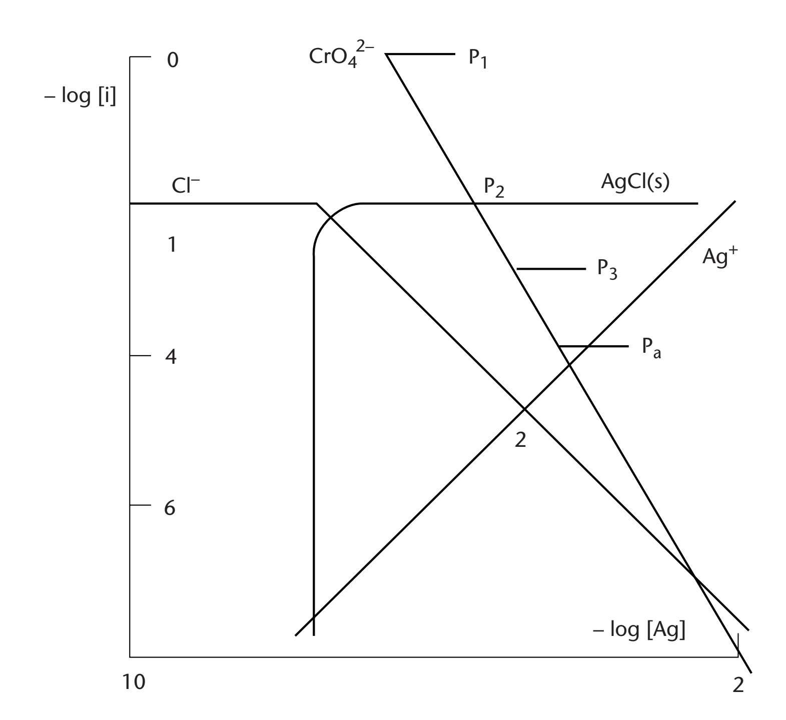


FIGURA 6.12b Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de ion Cl^- por el método de Mohr.

3. *Efecto del pH*. Hemos señalado anteriormente que el pH de la disolución problema debería ser mayor de $pK_a = 6{,}5$. De hecho, si consideramos las reacciones (6.61), podremos escribir la siguiente reacción

$$Ag_2CrO_4(s) + H^+ = Ag^+ + HCrO_4^- \qquad (6.63)$$

siendo

$$^*K_{SO} = K_{SO}ß_{a1} = 10^{-5,7}$$

que nos indica que el compuesto $Ag_2CrO_4(s)$ podría redisolverse por la acción del ion H^+ del medio. Esto podría causar dificultades en el inicio de la formación del precipitado y, por consiguiente, tendríamos ciertas dificultades para situar la posición del punto final.

En la práctica, se recomienda utilizar un valor de pH = 9 y, en estas condiciones, la última de las reacciones en (6.61) nos permite escribir la siguiente expresión

$$\frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]} = ß_{a1}[H^+] = 10^{6,5} \cdot 10^{-9} = 10^{-2,5}$$

y

$$[CrO_4^{2-}] = 10^{2,5}[HCrO_4^-]$$

Este cociente nos indica que la concentración de ion $HCrO_4^-$ sería $10^{2,5}$ veces menor que la de ion CrO_4^{2-}. En estas condiciones, la especie CrO_4^{2-} sería siempre dominante, y la reacción de redisolución del precipitado de $Ag_2CrO_4(s)$ propuesta en (6.63) no se produciría.

6.8.2 Método de Volhard

La idea principal de este método es la determinación de los iones I^-, Br^- y a veces Cl^-, mediante una valoración por retroceso con ion SCN^- donde se produce la precipitación del compuesto AgSCN(s). Como indicador de punto final se utiliza una disolución de ion Fe^{3+} que al reaccionar con el exceso de ion SCN^- en el punto final, da lugar a una coloración roja, que nos indica que se ha formado el complejo $Fe(SCN)_2^+$.

Por otra parte, desde el punto de vista termodinámico, para que el proceso pueda llevarse a cabo de una forma continua se tiene que cumplir que la constante K_{so} de la especie AgX(s) sea menor que la correspondiente al compuesto AgSCN(s).

En la práctica, el proceso, que puede llevarse a cabo en medio ácido fuerte, se desarrolla de la siguiente forma: partimos de V_o cm^3 de una disolución que contiene un ion X^- en medio ácido y le añadimos un exceso V_{T1} de disolución estandarizada de $AgNO_3$ de concentración C_{T1} $mol \cdot dm^{-3}$. Una vez que esta mezcla ha alcanzado el equilibrio, valoramos el exceso de ion Ag^+ con una disolución estandarizada de ion SCN^-, C_{T2} $mol \cdot dm^{-3}$. De esta forma, cuando el indicador cambia de color, habremos alcanzado el punto final, y en la bureta tendremos un volumen V_{T2} cm^3.

Para estudiar con más detalle este proceso, consideraremos las siguientes reacciones

$$
\begin{aligned}
&Ag^+ + X^- = AgX(s) && K_{so} = 10^{-13}\\
&Ag^+ + SCN^- = AgSCN(s) && K_{so} = 10^{-12}\\
&Fe^{3+} + 2\ SCN^- = Fe(SCN)_2^+ && ß_2 = 10^{4,9}
\end{aligned}
\qquad (6.64)
$$

A partir de estas ecuaciones podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en el sistema Ag^+, X^-, SCN^-, Fe^{3+}, $Fe(SCN)_2^+$, AgX(s), AgSCN(s)

Especies disueltas Ag^+, X^-, SCN^-, Fe^{3+}, $Fe(SCN)_2^+$

Balance de masas

$$C_X = [X^-] + \frac{n_{AgX(s)}}{V_{tot}} = \frac{C_o V_o}{V_{tot}} \qquad (6.65)$$

$$C_{SCN} = [SCN^-] + 2\,[Fe(SCN)_2^+] + \frac{n_{AgSCN(s)}}{V_{tot}} = \frac{C_{T2} V_{T2}}{V_{tot}}$$

$$C_{Ag} = [Ag^+] + \frac{n_{AgSCN(s)}}{V_{tot}} + \frac{n_{AgX(s)}}{V_{tot}} = \frac{C_{T1} V_{T1}}{V_{tot}}$$

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [Fe(SCN)_2^+]$$

1. *Detalles del proceso experimental*. El proceso de valoración que estamos estudiando puede ser explicado fácilmente mediante los diagramas de las Figs. 6.13a,b,c. De todas formas haremos la explicación siguiendo las etapas que se desarrollan en el laboratorio.

a. *Composición de la muestra*. La muestra es una disolución que contiene un ion X^- en medio ácido. Es decir, partimos de la zona del punto 1 del diagrama de la Fig. 6.13a.

b. *Adición de ion Ag^+*. Cuando añadimos un exceso de ion Ag^+ no movemos en la Fig 6.13a hacia la derecha, rebasamos el punto 2 y nos colocamos próxi-

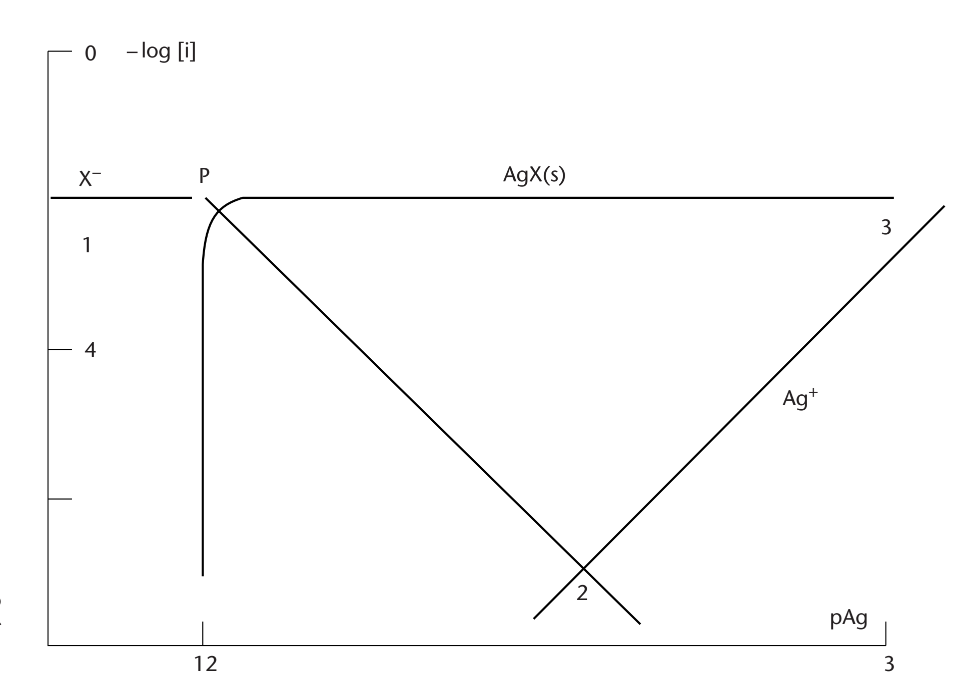


FIGURA 6.13a Diagrama logarítmico para el estudio de una valoración por retroceso.

mos al punto 3. En este punto vemos que el precipitado de AgX(s) está totalmente formado y la ordenada de la línea Ag^+ nos indica que queda un exceso de ion libre. De hecho, las ecs. (6.65) nos indican que

$$C_X = [X^-] + \frac{n_{AgX(s)}}{V_{tot}} = \frac{C_o V_o}{V_{tot}}$$

$$C_{Ag} = [Ag^+] + \frac{n_{AgX(s)}}{V_{tot}} = \frac{C_{T1} V_{T1}}{V_{tot}}$$

Ahora bien, como nos encontramos sobre el punto 3, podemos pensar que la concentración de la especie X^- es despreciable y, entonces, tendremos

$$C_X = \frac{n_{AgX(s)}}{V_{tot}} = \frac{C_o V_o}{V_{tot}}$$

$$C_{Ag} = [Ag^+] + C_X = \frac{C_{T1} V_{T1}}{V_{tot}}$$

Y, a partir de ambas expresiones,

$$[Ag^+]_{exc} = C_{Ag} - C_X = \frac{C_{T1} V_{T1} - C_o V_o}{V_{tot}} \tag{6.66}$$

Esta expresión nos permite determinar el valor de la concentración de ion Ag^+ en el instante de iniciar la valoración por retroceso.

2. *Valoración por retroceso.* Ahora valoramos el exceso de ion Ag^+ con una disolución estandarizada de ion SCN^-. Seguimos el proceso con el diagrama de la Fig. 6.13b y, entonces, podremos señalar las siguientes situaciones.

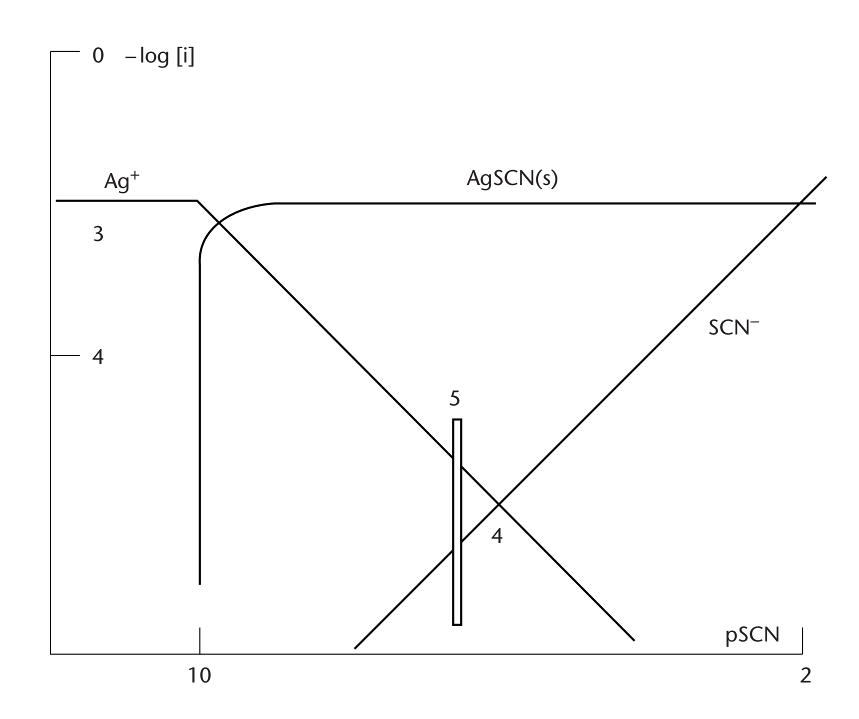


FIGURA 6.13b Diagrama logarítmico para el estudio de un proceso de valoración por retroceso.

a. *Punto inicial*. Nos encontramos en el punto 3, con una disolución en contacto con un precipitado de AgX(s), que no ha sido incluido en el diagrama y una concentración inicial de ion Ag^+, que ya hemos indicado en la ec. (6.66).

b. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en el punto 4, donde se cumple

$$[Ag^+]_{exc} = C_{SCN}$$

c. *Punto final*. De esta forma, cuando lleguemos al punto 5 del diagrama, aparece el color rojo del complejo $Fe(SCN)_2^+$ y podremos considerar que hemos valorado totalmente el exceso de ion Ag^+. Entonces, aplicando esta última relación, y teniendo en cuenta la ec. (6.66)

$$\frac{C_{T1}V_{T1} - C_oV_o}{V_{tot}} = \frac{C_{T2}V_{T2}}{V_{tot}}$$

y, despejando C_o, tendremos

$$C_o = \frac{C_{T1}V_{T1} - C_{T2}V_{T2}}{V_o} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Es decir, la concentración inicial del ion X^- puede determinarse a partir de los valores de volúmenes y concentraciones de las disoluciones utilizadas.

3. *Estudio del proceso de valoración*. Para estudiar el proceso de valoración teóricamente, mediante el diagrama logarítmico, podemos hacer también la siguiente aproximación.

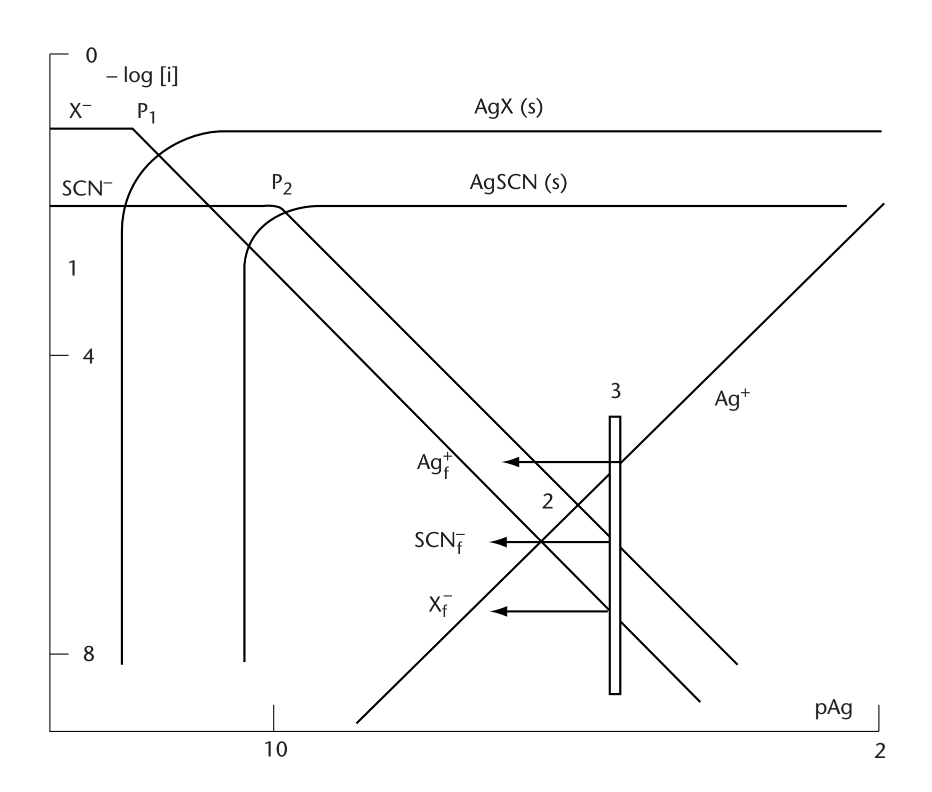


FIGURA 6.13c Diagrama logarítmico para el estudio de una valoración por el método de Volhard.

Partimos de una idea básica de los sistemas termodinámicamente reversibles, que nos indica que el estado de equilibrio es independiente de la forma de alcanzarlo. Entonces, podremos considerar que un proceso de valoración por retroceso como el que hemos descrito es idéntico, desde el punto de vista del equilibrio, a la valoración de los iones X^- y SCN^- con ion común Ag^+.

Entonces, si consideramos los siguientes valores de concentración, $C_X = 10^{-1}$, $C_{SCN} = 10^{-2}$ y $C_{Fe} = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}, obtendremos el diagrama de la Fig. 6.13c.

A partir de este diagrama, podremos distinguir las siguientes situaciones

a. *Punto inicial*. La valoración comienza en el punto P_1, donde se inicia la precipitación del compuesto AgX(s)

b. *Punto de equivalencia*. Nos encontramos en las proximidades del punto 2, ya están completamente formados los dos compuestos sólidos y se cumple que

$$C_X + C_{SCN} = C_{Ag}$$

y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas en la ec. 6.65, tendremos

$$[X^-]_{eq} + [SCN^-]_{eq} = [Ag^+]_{eq}$$

c. *Punto final*. Para determinar esta posición haremos lo siguiente.
Transición del indicador. Para estimar el valor de $[SCN^-]_f$ podemos suponer que el color rojo de la disolución es visible cuando la concentración de la especie $Fe(SCN)_2^+ = 10^{-6}$ mol · dm^{-3}. Entonces, cuando aparezca el color

rojo en la disolución problema, la ecuación del balance de masas del átomo de Fe podrá expresarse de la siguiente forma

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [Fe(SCN)_2^+] = [Fe^{3+}] = 10^{-2}$$

Y, llevando esta igualdad a la expresión de $ß_2$ en la ec. (6.64), tendremos

$$[SCN^-]_f^2 = \frac{[Fe(SCN)_2^+]}{C_{Fe}ß_2}$$

y $$pSCN_f = \frac{1}{2}(6 - 2 + 4{,}9) = 4{,}5$$

Es decir, hemos llegado al punto 3 del diagrama donde se cumple

$$[SCN]_f = 10^{-4,5} \qquad [Ag^+]_f = 10^{-7,5} \qquad [X^-]_f = 10^{-5,6}$$

La escasa distancia entre este punto (p.f.) y el de equivalencia (p.e.), nos hace pensar que el error asociado a este proceso de valoración tiene que ser bajo.

d. *Cálculo del error de valoración*. Hay que tener en cuenta que consideramos la valoración de los iónes X^- y SCN^- con el ion común Ag^+.

Para calcular el error de valoración, tendremos en cuenta la siguiente expresión

$$E = C_{Ag} - C_X - C_{SCN}$$

y considerando las expresiones del balance de masas en (6.65), tendremos

$$E = ([Ag^+]_f - [X^-]_f - [SCN^-]_f)$$

Y, dividiendo por la concentración total del ion X^- y multiplicando por 100, tendremos

$$\%\,E_r = \frac{[Ag^+]_f - [X^-]_f - [SCN^-]_f}{C} \times 100$$

Si ahora tenemos en cuenta los valores de las concentraciones de las distintas especies calculadas anteriormente, podremos escribir lo siguiente

$$\%\,E_r = \frac{[Ag^+]_f - [SCN^-]_f + [X^-]_f}{C_X} \times 100$$

$$= \frac{10^{-7.5} - 10^{-5,6} - 10^{-4,5}}{10^{-1}} \times 100 = -0{,}03\% < 0{,}01\%$$

Este resultado nos indica que el error es muy bajo y que la valoración de la especie X^- puede llevarse a cabo sin mayores problemas.

4. *Cálculos estequiométricos*. La aproximación que estamos utilizando nos proporciona una vía fácil para la resolución de la mayoría de los cálculos en las valoraciones reales.

Así, si llevamos a cabo un proceso de laboratorio y consideramos que cuando aparece el color rojo se han valorado las especies X^- y SCN^-, podremos escribir lo siguiente

$$\text{moles de } X^- + \text{moles } SCN^- = \text{moles de } Ag^+$$

y, dividiendo ahora por V_{tot}, tendremos

$$C_X + C_{SCN} = C_{Ag}$$

y, reemplazando por los datos de volúmenes y concentraciones, tendremos

$$\frac{C_o V_o}{V_{tot}} + \frac{C_{T2} V_{T2}}{V_{tot}} = \frac{C_{T1} V_{T1}}{V_{tot}}$$

y, despejando C_o, tendremos

$$C_o = \frac{C_{T1} V_{T1} - C_{T2} V_{T2}}{V_o} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Es decir, la concentración inicial de la muestra C_o puede determinarse a partir de los valores, que son datos conocidos al finalizar la reacción.

EJEMPLO ■ 6.7

Una disolución que contiene ion I^- se analiza de la siguiente forma. A V_o = 100 cm^3 de muestra se añade V_{T1} = 60 cm^3 de una disolución estandarizada de ion Ag^+, C_{T1} = 0,020 $mol \cdot dm^{-3}$. Posteriormente, la mezcla que contiene AgI(s) se valora con V_{T2} = 1,03 cm^3 de una disolución estandarizada de ion SCN^-, C_{T2} = 0,1122 $mol \cdot dm^{-3}$. Como indicador se utilizó ion Fe^{3+}.

A partir de estos datos, determinar la concentración de ion I^- en la muestra. Si consideramos que valoramos los iones I^- y SCN^- con ion Ag^+, podremos decir que en el punto final se cumple la siguiente relación

$$\text{moles de } I^- + \text{moles } SCN^- = \text{moles de } Ag^+$$

y

$$C_o V_o + C_{T2} V_{T2} = C_{T1} V_{T1}$$

y, despejando C_o, tendremos

$$C_o = C_I = \frac{C_{T1} V_{T1} - C_{T2} V_{T2}}{V_o}$$

$$= \left(\frac{60 \cdot 0{,}020 - 0{,}1122 \cdot 1{,}03}{100} \right) = 1{,}1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

4. *Valoración de ion Cl^-*. La bibliografía indica que cuando se realiza la valoración de ion Cl^- suele retirarse de la disolución problema el compuesto AgCl(s)

antes de iniciar la valoración por retroceso. Ello se debe a que la constante K_{so} del compuesto AgCl(s) es mayor que la constante de formación del compuesto AgSCN(s).

Para explicar este procedimiento, podemos considerar que al realizar el proceso tienen lugar las siguientes reacciones

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl(s) \qquad K_{so} = 10^{-9,7}$$
$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN(s) \qquad K_{so} = 10^{-12,2}$$

y, a partir de ellas, podremos formular la siguiente reacción

$$AgCl(s) + SCN^- = AgSCN(s) + Cl^- \qquad (6.67)$$

siendo

$$K_{ex} = \frac{K_{so(AgCl(s))}}{K_{so(AgSCN(s))}} = 10^{2,5} = \frac{\{AgSCN(s)\}[Cl^-]}{\{AgCl(s)\}[SCN^-]}$$

Ahora, si consideramos que $\{AgCl(s)\} = \{AgSCN(s)\} = 1$, tendremos

$$[Cl^-] = 10^{2,5}\,[SCN^-]$$

Esta expresión nos indica que, si vamos aumentando la concentración de ion SCN^- durante la valoración, se producirá un aumento considerable de la concentración de ion Cl^-, que como hemos dicho, procede del precipitado de AgCl(s). Así, a la hora de realizar los cálculos analíticos, se puede llegar muy fácilmente a resultados inexactos. Por ello, si se filtra el precipitado de AgCl(s), se puede realizar la valoración del exceso de ion Ag^+ con SCN^-, como hemos explicado anteriormente (Fig. 6.12b).

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

CAPÍTULO

7

Equilibrios de complejación

7.1 ■ Naturaleza de los complejos metálicos

Pensando de la forma más sencilla, podríamos decir que un *complejo metálico* se forma a través de la interacción entre un ion metálico M, al que llamamos *ion central* y otra especie química L, que generalmente denominamos *ligando*, que puede ser un anión o una molécula neutra con cierta polaridad.

Estas nuevas especies, que representaremos por ML_n, se caracterizan por tener un comportamiento químico que generalmente es muy diferente del de las especies que lo componen. Así, mientras la disolución del ion Ni^{2+} es de color verde y la disolución del ligando dimetilglioxima es prácticamente incolora, la mezcla de estas dos disoluciones, en las condiciones adecuadas, da lugar a una especie compleja sólida de fórmula $NiA_2(s)$ y de color rosáceo.

Por otra parte, la bibliografía describe la existencia de especies del tipo $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $FeSCN^+$, $Zn(CN)_4^{2-}$, etc., cuyas estequiometrías no obedecen a los modos tradicionales de formulación de compuestos binarios.

Para explicar ambos fenómenos fue necesario desarrollar la *teoría de la coordinación*, cuyos postulados fundamentales podrían describirse de la siguiente forma:

a. Un ion metálico está caracterizado por dos tipos de valencia, la *valencia principal* y la *valencia auxiliar o secundaria*. La valencia principal se identifica con el estado de oxidación o número de oxidación del metal, mientras que la valencia auxiliar o secundaria representa el número de átomos de ligando asociado mediante enlace químico al ion central. Es decir, la valencia secundaria representa el número de coordinación del ion central.

b. En un compuesto complejo determinado, la valencia principal es saturada por la presencia de iones negativos mientras que la valencia auxiliar es satisfecha tanto por iones negativos como por moléculas neutras. De esta forma, se puede explicar la existencia de complejos aniónicos, neutros y catiónicos.

c. Los enlaces que determinan la valencia secundaria se encuentran en torno al ion metálico y están dirigidos hacia posiciones fijas del espacio, de esta forma los complejos metálicos muestran siempre una determinada geometría.

La serie de observaciones y experimentos que dio fundamento al cuerpo de conocimiento que hoy se denomina *química de los compuestos de coordinación* y más comúnmente *química de los compuestos complejos*, surge a finales del siglo XVIII cuando Tassaert observó que una disolución de un compuesto de Co(II) en medio NH_3 se tornaba de color marrón al exponerla al aire y se volvía de color rojo vino cuando se calentaba hasta ebullición. Más tarde Fremy demostró que el Co(II) se había oxidado a Co(III) y, además, que se había formado un nuevo compuesto cuya fórmula sería $CoCl_3 \cdot 6NH_3$.

La síntesis de este compuesto despertó un enorme interés entre los científicos de aquella época, ya que aún no se comprendía cómo dos compuestos como $CoCl_2$ y NH_3 con sus valencias saturadas podían dar lugar a un nuevo compuesto de características totalmente diferentes.

Con esta idea en mente, Werner inició una investigación preparando una serie de compuestos de cobalto(III) y platino(IV) con el ligando NH_3, para tratar de establecer, por vía experimental, las características químicas de las nuevas asociaciones entre iones y moléculas. Los resultados de sus trabajos le permitieron establecer las fórmulas químicas de una nueva serie de complejos

metálicos, explicar su comportamiento y, al mismo tiempo, trazar las líneas maestras de su *teoría de la coordinación*.

Para llevar esta tarea a cabo, Werner mezclaba disoluciones de $CoCl_3$ y NH_3 y cuando se alcanzaba el equilibrio, trataba las distintas mezclas con $AgNO_3$ pensando en que si existían iones cloruro libres se formaría un precipitado de AgCl(s).

En la Tabla 7.1 se muestran los resultados obtenidos, que ponen en evidencia que en la fórmula empírica del compuesto $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ existen átomos de cloro que desempeñan funciones diferentes.

TABLA 7.1 Determinación del número de átomos de Cl ionizables en los complejos $CoCl_3$-NH_3.

Complejo	Nº de átomos de Cl^- precipitados con ion Ag^+	Fórmula del complejo
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	3	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 3 Cl^-
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	2	$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 2 Cl^-
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	1	$[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$ Cl^-

Es decir, existen átomos que permanecen en su forma libre Cl^- y átomos que se mantienen unidos en torno al ion metálico y no precipitan cuando se añade disolución de ion Ag^+.

Estos resultados avalaron experimentalmente la primera hipótesis de Werner y le permitieron proponer las fórmulas tentativas para los distintos complejos preparados.

De la misma forma, y en experimentos posteriores realizados con disoluciones obtenidas al mezclar disoluciones de $PtCl_4$ y NH_3 en distintas proporciones (Tabla 7.2), Werner llegó a distinguir el número de iones Cl^- que se mantenían en forma libre de los que permanecían unidos al metal. Además, se apoyó en medidas conductimétricas para determinar el número de iones que existían en cada caso, en las mezclas de las disoluciones de $PtCl_4$ y NH_3. Finalmente, a partir de estos datos propuso nuevas fórmulas para los distintos complejos Pt(IV) – NH_3, asignando siempre seis especies en torno al ion central.

Así, en la Tabla 7.2 podemos ver que la carga de las distintas especies complejas nos indican que los átomos de Cl del ion complejo satisfacen parcialmente la valencias del Co y del Pt, mientras que las moléculas de NH_3 se asocian al metal mediante enlaces coordinados.

TABLA 7.2 Conductividades molares de los compuestos $PtCl_4$-NH_3.

Complejo	Conductividad molar (Ω^{-1} cm^2 mol^{-1})	Nº de iones	Fórmula del complejo
$PtCl_4 \cdot 6NH_3$	523	5	$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ 4 Cl^-
$PtCl_4 \cdot 5NH_3$	404	4	$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ 3 Cl^-
$PtCl_4 \cdot 4NH_3$	229	3	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ 2 Cl^-
$PtCl_4 \cdot 3NH_3$	97	2	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+}$ Cl^-
$PtCl_4 \cdot 2NH_3$	0	0	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$

Desde esta nueva perspectiva, el número de grupos que se asocian al metal en un complejo cualquiera nos indica el número de coordinación del metal. Así, en el caso de muchos metales con estado de oxidación bajos (+1, +2, +3), los números de coordinación más frecuentes son 6 y 4, aunque en algunos casos se hayan descrito valores de 2, 3, 5, 7, 9.

Esto queda ilustrado mediante las fórmulas de los complejos dede Co(III) y Pt(IV) con NH_3 de las Tablas 7.1 y 7.2, donde podemos ver que los números de oxidación del metal son respectivamente +3 y +4, mientras que en todos los casos el número de coordinación es 6. Además, la valencia principal queda saturada por los iones Cl^- mientras que la valencia secundaria es saturada tanto por iones cloruro como por moléculas de NH_3. En la Tabla 7.3, se señala el número de coordinación de algunos complejos metálicos conocidos.

TABLA 7.3 Iones complejos con ligandos conocidos.

Ion metálico	Ligando	Fórmula del complejo	Nº de coordinación
Ag^+	NH_3	$Ag(NH_3)_2^+$	2
Zn^{2+}		$Zn(NH_3)_4^{2+}$	4
Cu^{2+}		$Cu(NH_3)_4^{2+}$	4
Ni^{2+}		$Ni(NH_3)_6^{2+}$	6
Co^{3+}		$Co(NH_3)_6^{3+}$	6
Hg^{2+}	CN^-	$Hg(CN)_4^{2-}$	4
Fe^{2+}		$Fe(CN)_6^{4-}$	6
Fe^{3+}		$Fe(CN)_6^{3-}$	6
Mo^{4+}		$Mo(CN)_8^{4-}$	8
W^{4+}		$W(CN)_8^{4-}$	8

El tercer postulado enunciado por Werner fue el más atractivo y, a la vez, el más difícil de verificar experimentalmente, ya que no existían en aquella época métodos adecuados para determinar las estructuras cristalinas de los complejos sólidos aislados.

Sin embargo, la introducción de las técnicas de difracción de rayos X, veinte años más tarde, permitió a Werner la resolución de un complejo inorgánico en sus isómeros predecibles y, de esta forma, demostrar la existencia de una geometría octaédrica asociada a los compuestos de número de coordinación igual a 6. Posteriormente se sintetizaron nuevos complejos y se determinaron sus estructuras, y se confirmó la abundancia de especies complejas con número de coordinación igual a 6.

Estos mismos estudios también indicaron la existencia de números de coordinación distintos de 6, que daban lugar a otros tipos de geometrías. Así, los complejos de fórmula general MX_4, que presentan el índice de coordinación 4 mostraban frecuentemente una geometría tetraédrica, aunque en algunos casos las determinaciones experimentales indicaban la existencia de 4 valencias en el mismo plano, lo que daba lugar a complejos metálicos con estructura plano cuadrada. La continuación y perfeccionamientos de estos experimentos confirmó más tarde la existencia de las dos disposiciones estructurales para los complejos de número de coordinación 4.

7.2 ■ CONSIDERACIONES SOBRE EL ENLACE COORDINADO

Una descripción muy simple de la naturaleza del enlace entre el metal y el ligando nos presenta a esta última especie como un dador de pares de electrones y al ion metálico como un aceptor. Es decir, el metal se comporta como un ácido de Lewis mientras que el ligando se comporta como una base de Lewis, y la cesión de los electrones desde el ligando al metal constituye la base del *enlace coordinado*.

Así, en el caso del ion complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, el átomo de nitrógeno de cada molécula de NH_3 aporta un par de electrones no compartido que los dona a los orbitales vacíos del ion Co^{3+}. Aplicando la teoría de los orbitales moleculares, se podría decir que los orbitales de simetría del ligando y del metal se solapan para dar lugar a un orbital molecular enlazante que contiene el par de electrones aportados por el átomo de nitrógeno (Tabla 7.4).

TABLA 7.4 Reacciones de formación de complejos según la teoría de Lewis.

Ácido	+	Base	=	Compuesto de coordinación
Cu^{2+}	+	4 NH_3	=	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
Ag^+	+	2 CN^-	=	$Ag(CN)_2^-$
Cr^{3+}	+	6 H_2O	=	$Cr(H_2O)_6^{3+}$
Co^{3+}	+	6 NH_3	=	$Co(NH_3)_6^{3+}$

Cuando pensamos en la existencia de las especies complejas, es necesario recordar que muchas de las especies conocidas son relativamente inertes y pueden permanecer como especies neutras a lo largo de una serie de tratamientos físicos y químicos. Estas especies, que inicialmente se forman en disolución, pueden ser concentradas y posteriormente, obtenidas como compuestos sólidos de composición definida.

Otras especies, sin embargo, pueden tener una existencia más limitada, sólo existen en disolución y no pueden ser obtenidas como compuestos sólidos. Así, si mezclamos $NiBr_2$ con una disolución concentrada de NH_3, el color verde inicial del compuesto de Ni (II) se transforma en violeta, debido a la formación del complejo sólido $Ni(NH_3)_6Br_2(s)$.

Si partimos de otros compuesto de Ni (II), como $NiCl_2$ o $Ni(NO_3)_2$, se observará el mismo cambio de color y se formará el mismo complejo, aunque éste no precipitará y permanecerá en disolución. Es decir, en ambos casos se habrá formado el catión $Co(NH_3)_6^{2+}$ que da color a la disolución en equilibrio. Por otra parte, la reacción del catión complejo con el ion Br^- da lugar a un compuesto sólido mientras que en el caso de los iones Cl^- y NO_3^- no se produce dicha reacción y el catión complejo permanecerá en la disolución como catión libre. Es decir, no se podrán obtener los complejos neutros $Ni(NH_3)_6Cl_2(s)$ o $Ni(NH_3)_6(NO_3)_2(s)$ ni por precipitación ni por concentración de la disolución mediante calentamiento y eliminación de agua.

En una situación semejante se encuentra otra serie de especies como $Zn(CN)_4^{2-}$, $FeSCN^+$, $HgCl_4^{2-}$, que son complejos de gran fuerza, que en condiciones normales sólo existen como especies solubles.

Casi todos los metales forman complejos, aunque el tipo de especie formada y la extensión de la complejación dependen fundamentalmente de la estructura electrónica del metal y de la naturaleza del ligando. En el caso de los metales de transición, la formación de complejos es un fenómeno tan extendido y diverso que su estudio nos proporciona las bases para el entendimiento de este tipo de reacciones.

Por otra parte, las aplicaciones de los fenómenos de complejación en los campos del análisis químico, la química industrial o la química medioambiental son tan variadas que es casi imprescindible hacer un estudio detallado de este tipo de reacciones químicas.

7.3 ■ Características de las disoluciones que contienen iones metálicos

Partiendo de la naturaleza polar de las moléculas de H_2O, sabemos que en una disolución acuosa las moléculas del disolvente se asocian entre sí formando estructuras de cierta complejidad a través del establecimiento de enlaces débiles entre los átomos de oxígeno y los átomos de hidrógeno contiguos.

Así, si disolvemos en agua un sólido iónico, por ejemplo, NaCl, se producirán los iones Na^+ y Cl^-, que pueden formar enlaces electrostáticos con las moléculas de agua, desplazándola de su propia estructura ya que el nuevo enlace sería más fuerte. En estas condiciones se formará una esfera de coordinación de moléculas de agua alrededor de los iones Na^+ y Cl^-. Entonces, podremos decir que el ion Na^+ se ha hidratado.

De la misma forma, podríamos considerar la interacción catión metálico-disolvente en cualquier sistema de cierta polaridad; ahora bien, cuando nos referimos a la asociación de moléculas de cualquier disolvente en torno de la primera esfera de coordinación de un catión, decimos que los iones metálicos se han solvatado. Es conocido que los cationes Al^{3+} y $AlCl^{2+}$ se solvatan en metanol, dando especies del tipo $[Al(Me(OH)_6]^{3+}$ y $[AlCl_2(MeOH)_4]^+$ y se han descrito especies solvatadas de composición definida en los disolventes acetona y acetonitrilo.

Si nos ceñimos exclusivamente al caso del sistema disolvente agua, es fácil suponer que una vez constituida esta primera esfera de coordinación se creará una zona en la que se aproximarán otras moléculas de agua que formarán también enlaces entre sí y constituirán una segunda esfera de coordinación, que ya está mucho más alejada del catión metálico. No obstante, debemos considerar que la situación es dinámica y se producen continuos intercambios de posiciones de las moléculas de agua en las distintas esferas de coordinación. Esto hace difícil que se pueda determinar exactamente el número de hidratación del catión Na^+, ya que el número de moléculas de H_2O que pueden cristalizar con este catión no siempre es constante.

La determinación del número de hidratación de un catión metálico es mucho más sencilla en el caso de los iones de los metales de transición y, en general, en el de los cationes que presentan una carga alta. Entonces, la molécula de H_2O, además de formar enlaces electrostáticos con el catión, puede participar en la formación de enlaces de coordinación. En estas condiciones, las moléculas de H_2O quedan más estrechamente unidas al ion metálico central y mantienen las interacciones ion-dipolo aún después de cristalizar el compuesto metálico.

En general, se puede decir que la interacción catión metálico-agua es siempre mucho más fuerte que la correspondiente a los aniones. Se sabe que los cationes

interaccionan con el par de electrones libres del átomo de oxígeno de la molécula de H_2O y que esta interacción está reforzada por el pequeño tamaño del catión y su favorable relación carga/radio. Los aniones son de mayor tamaño y la carga negativa está más difundida y, por ello, la atracción electrostática con el agua es mucho menor. Esta diferencia hace que en los libros de texto nunca se mencione la hidratación o la solvatación de los aniones.

A partir de estas consideraciones, la experiencia acumulada indica que los iones trivalentes de los principales grupos de elementos y los iones metálicos de la primera serie de transición forman con el agua complejos octaédricos de fórmula general $[M(H_2O)_6^{3+}]$. Así, los estudios de rayos X han demostrado que los alumbres, que son compuestos de fórmula empírica $M_IM_{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ (M_I, representa cualquier catión alcalino excepto Li^+ y M_{III} = Al, Ga, Ti, Cr, Mn, Fe, Co), contienen el catión octaédrico $M(H_2O)_6^{3+}$.

Por otra parte, se ha demostrado que el compuesto sulfato de níquel heptahidrato de fórmula $NiSO_4 \cdot 7H_2O(s)$ es un sulfato de níquel monohidrato que contiene el catión $Ni(H_2O)_6^{2+}$ y que debe formularse como $Ni(H_2O)_6(SO_4) \cdot H_2O$. Esta fórmula nos indica que la última molécula de H_2O no se encuentra en la esfera de coordinación del ion Ni (II) y puede ser fácilmente eliminada calentado ligeramente por encima de los 100 ºC.

Igualmente, los sulfatos heptahidratos de Fe(II) y Co(II) de fórmula $FeSO_4 \cdot 7H_2O(s)$ y $CoSO_4 \cdot 7H_2O(s)$ contienen, respectivamente, los cationes hexahidratados $Fe(H_2O)_6^{2+}$ y $Co(H_2O)_6^{2+}$.

La formación de hexaaquo iones cuando se disuelven compuestos metálicos disociables es casi la regla general. Así, cuando preparamos disoluciones de percloratos nitratos o cloruros de la mayoría de los metales de transición, que representaremos por MX_n, se producen casi siempre reacciones instantáneas de disociación y posterior hidratación, mediante las que se forman las especies $M(H_2O)_6{}^{n+}$ y $X^-(H_2O)_s$.

Sin embargo, no podemos decir que ésta sea la única forma de hidratación. De hecho, los elementos de la segunda fila del sistema periódico que excedan el octeto (los orbitales d tienen alta energía) no pueden formar complejos octaédricos mediante enlaces coordinados. Así, existen pruebas de que al disolver nitrato de berilio (II) en agua se forma el catión $Be(H_2O)_4{}^{2+}$, que presenta estructura tetraédrica.

La bibliografía también indica que el complejo octaédrico $Co(H_2O)_6^{2+}$ de color rosa pálido se transforma en la especie tetraédrica $CoCl_4^-$ de color azul intenso cuando se le añade HCl concentrado.

Por otra parte, se ha demostrado experimentalmente que el ion Ag^{+}, adopta preferentemente la coordinación 2, que representa una estructura lineal. Por ello, parece más adecuado considerar que en una disolución de $AgNO_3$ existirá el catión dihidrato $Ag(H_2O)_2^+$.

Los números de coordinación superiores a 6 se han encontrado preferentemente en los iones de los elementos lantánidos y actínidos, así como en metales de transición. En este sentido, se ha demostrado que una disolución de $Nd(NO_3)_3$ contiene el catión hidratado $Nd(H_2O)_9^{3+}$, mientras que los iones complejos $M(CN)_8^{n-8}$ (M = Mo, W y n = 3 y 4) presenta un índice de coordinación igual a 8.

7.4 ■ Ligandos complejantes

Como hemos dicho anteriormente, los ligandos complejantes son especies aniónicas y moléculas neutras que contienen átomos que poseen al menos un

par de electrones no compartidos. Esta situación se presenta en un gran número de compuestos que contienen átomos de O, N, S, P, etc. Las Tablas 7.5 y 7.6 nos muestran algunos ligandos conocidos.

TABLA 7.5 Ligandos complejantes inorgánicos.

Especie	Nombre	Especies	Nombre	pK_a
OH^-	Hidroxo	SCN^-	Tiocianato	< 1
F^-	Fluoruro	CN^-	Cianuro	9,3
Cl^-	Cloruro	NH_3	Amoníaco	9,3
Br^-	Bromuro	SO_4^{2-}	Sulfato	1,9
I^-	Yoduro	CO_3^{2-}	Carbonato	6,3, 10,2

TABLA 7.6 Ligandos complejantes orgánicos.

Nombre	Fórmula
Ácido oxálico	HOOC—COOH
Trietilenamina (Trién)	$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$
Ácido etilendiamino tetraacético (EDTA)	$N(CH_2COOH)_2(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$
Trietanolamina (TEA)	$N(CH_2CH_2OH)_3$
Ácido pentametilendiaminotetra-acético (Pentén)	$(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_5N(CH_2COOH)_2$

Si consideramos la gran cantidad de iones metálicos existente y el número de moléculas que pueden aportar pares de electrones para formar complejos, es lógico pensar en las diversas características y propiedades de este tipo de especies.

De todas formas, al estudiar el comportamiento de las especies complejas nos centramos en los sistemas que se nos presentan más frecuentemente en el estudio de las disoluciones acuosas. Es decir, pensamos en los complejos formados por los aniones y moléculas inorgánicos más conocidos, como Cl^-, CN^-, NH_3, etc., así como, en aniones y moléculas de naturaleza orgánica, como los ácidos aminopolicarboxílicos, que son de gran importancia para las aplicaciones de las reacciones de complejación.

En este contexto, cuando se produce la formación de un complejo inorgánico, los ligandos sólo pueden aportar un par de electrones no compartidos de cada molécula y se denominan, por ello, ligandos monodentados. Así, se puede producir la formación de especies del tipo $ZnCl_4^{2-}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, HgI_4^{2-} en las que existen 4 átomos de ligando unidos al ion central y cada átomo aporta un par de electrones.

Por otra parte, los ligandos orgánicos que contienen más de un átomo con capacidad para ceder un par de electrones pueden formar enlaces con el ion metálico desde dos o más posiciones y, por ello, se denominan ligandos multidentados o polidentados. Tal es el caso de la molécula de etilendiamina (1, 2

diaminoetano $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$), que contiene dos átomos de N con pares de electrones libres y que se asocia con muchos iones metálicos cediendo los dos pares de electrones. Entonces, cuando se forma el complejo, decimos que el ligando es bidentado. Un caso típico es el complejo Cu(II)-etilendiamina que representamos en la Fig. 7.1a donde se muestran detalles de las formas de establecer los enlaces de coordinación. Igualmente, podríamos considerar el caso del ligando EDTA, que forma un complejo hexacoordinado con el ion Ca^{2+} y se comporta, además, como un ligando hexadentado.

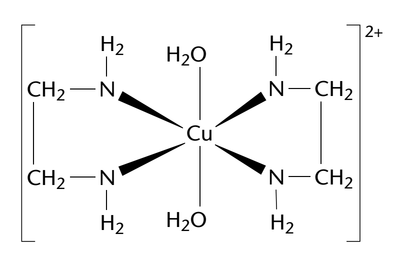


FIGURA 7.1 Detalles del enlace coordinado en el complejo Cu^{2+}-etilendiamina.

Existen muchos casos en los que al establecerse la coordinación entre un ligando multidentado y un ion metálico se forma un anillo o ciclo heteroatómico. Entonces decimos que se ha producido un fenómeno de quelación y que se ha formado un compuesto quelato. Los ligandos como la etilendiamina (en) o el EDTA, que suelen formar este tipo de complejos, se denominan *ligandos quelantes*.

La constitución de un anillo entre los diferentes enlaces de un complejo viene acompañada de un aumento de la estabilidad de la especie formada, que se refleja por un alto valor de su constante de formación, $ß_n$. Este aumento de la estabilidad al producirse el cierre del anillo de los enlaces, se conoce con el nombre de *efecto quelato*.

Este efecto nos indica que el complejo formado por un metal con cualquier ligando multidentado es siempre mayor que el formado por dicho metal y un ligando monodentado de las mismas características. Así, la constante de formación del complejo entre ion Ni^{2+} y el ligando monodentado NH_3, que es del orden de 10^8, aumenta en un factor de 10^{10} cuando se forma el complejo entre el ion Ni^{2+} y el ligando bidentado etilendiamina. Finalmente, si consideramos la constante de formación correspondiente al complejo entre el ion Ni^{2+} y el ligando hexadentado (penten), veremos que es diez veces mayor que la correspondiente al ligando bidentado etilendiamina.

Por último debemos considerar la cinética de las reacciones de formación de complejos, ya que la experiencia indica que todas las reacciones de complejación no se producen con la misma velocidad. Desde esta perspectiva, se han hecho estudios sobre la velocidad de los procesos de sustitución de ligandos que han permitido distinguir dos tipos de comportamientos.

Así, los complejos que realizan las reacciones de intercambio H_2O/ligando de forma casi instantánea se consideran *complejos lábiles*. Este es el caso del ion $Cu(NH_3)_4^{2+}$ cuya velocidad de formación es tan alta que podemos observar el cambio de azul pálido a azul intenso cuando el ligando NH_3 se mezcla con la disolución de Cu^{2+}.

En el mismo contexto, los complejos que realizan las reacciones de intercambio de una manera lenta se consideran *complejos inertes*. Este es el caso de los complejos en los que participa el ion Cr^{3+}, que intercambia tan lentamente las moléculas de H_2O de su esfera de coordinación que la formación de complejos se hace extremadamente lenta a temperatura de ambiente. Estas características cinéticas permitieron a Bjerrum separar los distintos complejos Cr^{3+}-SCN^- en un experimento que se considera la primera prueba experimental de los equilibrios sucesivos de formación de complejos (Fig. 7.4).

7.5 ■ Reacciones de intercambio de ligando

Se ha demostrado experimentalmente que las reacciones de formación de complejos tienen lugar mediante un proceso en el que el ligando va sustitu-

yendo a las moléculas de agua del catión hidratado. Así, si consideramos el ejemplo de una disolución de un catión hexahidrato $M(H_2O)_6^{n+}$ a la que añadimos ligando neutro monodentado L, podemos suponer que tienen lugar las siguientes reacciones

$$
\begin{aligned}
M(H_2O)_6^{n+} + L &= M(H_2O)_5L^{n+} + H_2O \\
M(H_2O)_5L^{n+} + L &= M(H_2O)_4L_2^{n+} + H_2O \\
M(H_2O)_4L_2^{n+} + L &= M(H_2O)_3L_3^{n+} + H_2O \\
M(H_2O)_3L_3^{n+} + L &= M(H_2O)_2L_4^{n+} + H_2O \\
M(H_2O)_2L_4^{n+} + L &= M(H_2O)L_5^{n+} + H_2O \\
M(H_2O)L_5^{n+} + L &= ML_6^{n+} + H_2O
\end{aligned}
\qquad (7.1)
$$

siendo

$$
\begin{aligned}
K_1 &= \frac{\{M(H_2O)_5L^{n+}\}\{H_2O\}}{\{M(H_2O)_6^{n+}\}\{L\}} \\
K_2 &= \frac{\{M(H_2O)_4L_2^{n+}\}\{H_2O\}}{\{M(H_2O)_5L^{n+}\}\{L\}} \\
K_3 &= \frac{\{M(H_2O)_3L_3^{n+}\}\{H_2O\}}{\{M(H_2O)_4L_2^{n+}\}\{L\}} \\
K_6 &= \frac{\{ML_6^{n+}\}\{H_2O\}}{\{M(H_2O)L_5^{n+}\}\{L\}}
\end{aligned}
\qquad (7.2)
$$

que nos indican la sustitución sucesiva de las 6 moléculas de agua existentes en el catión hidratado por 6 moléculas del ligando L. El complejo ML_6^{n+} en el que ya no queda ninguna molécula de agua coordinada se denomina *complejo saturado* y se representa por ML_N, siendo N el número de coordinación del metal.

Estas reacciones tienen lugar de forma sucesiva y la extensión del proceso de desplazamiento del ligando H_2O por el ligando L puede completarse hasta la formación de la especie ML_N o detenerse, por las razones que sean, en una etapa intermedia y formar la especie intermedia ML_n. Así, sabemos que la sustitución completa de las moléculas de H_2O del catión $Cu(H_2O)_6^{2+}$ por moléculas de NH_3 de acuerdo con el siguiente conjunto de reacciones

$$
\begin{aligned}
Cu(H_2O)_6^{2+} + NH_3 &= Cu(H_2O)_5NH_3^{2+} + H_2O \\
Cu(H_2O)_5NH_3^{2+} + NH_3 &= Cu(H_2O)_4(NH_3)_2^{2+} + H_2O \\
Cu(H_2O)_4(NH_3)_2^{2+} + NH_3 &= Cu(H_2O)_3(NH_3)_3^{2+} + H_2O \\
Cu(H_2O)_3(NH_3)_3^{2+} + NH_3 &= Cu(H_2O)_2(NH_3)_4^{2+} + H_2O \\
Cu(H_2O)_2(NH_3)_4^{2+} + NH_3 &= Cu(H_2O)(NH_3)_5^{n+} + H_2O \\
Cu(H_2O)(NH_3)_5^{2+} + NH_3 &= Cu(NH_3)_6^{2+} + H_2O
\end{aligned}
\qquad (7.3)
$$

procede de forma rápida hasta la formación de la especie $Cu(NH_3)_4^{2+}$. A partir de la formación de esta especie, se requiere una concentración bastante alta de NH_3 para que se produzcan las siguientes etapas de complejación y se formen

las especies $Cu(H_2O)(NH_3)_5^{2+}$ y $Cu(NH_3)_6^{2+}$. Esto quiere decir que las reacciones anteriores representan N equilibrios independientes, y que los valores de las distintas constantes K_N aumentarán drásticamente hasta N = 4, y posteriormente se observa un aumento más moderado para las constantes K_5 y K_6.

7.6 ■ Constantes de formación de las especies complejas

Si pensamos que habitualmente trabajamos dentro de los límites de las disoluciones diluidas, el término $\{H_2O\} = 1$. Entonces, podremos sustituir los términos de actividad por los de concentración en la expresión (7.2).

Ahora, sin olvidar nada de lo que hemos dicho sobre la hidratación de los cationes y los procesos de sustitución de ligandos, omitiremos las moléculas de H_2O de las fórmulas anteriores, pensando principalmente en la simplificación de las expresiones de las reacciones y constantes de equilibrio.

De esta forma, el proceso de complejación del ion M, tras la adición del ligando L, podrá expresarse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} M + L &= ML \\ ML + L &= ML_2 \\ ML_2 + L &= ML_3 \\ ML_{N-1} + L &= ML_N \end{aligned} \qquad (7.4)$$

siendo

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

$$K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

$$K_N = \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}][L]}$$

Las constantes K_1, K_2, …, K_N, se denominan *constantes de formación* sucesiva de los distintos complejos. El subíndice nos indica de forma clara la etapa de complejación que ha tenido lugar.

Las constantes sucesivas de las reacciones de sustitución de ligandos se calculan a partir de datos experimentales y están compiladas en textos específicos conocidos como tablas de constantes de equilibrio.

Sin embargo, es también frecuente que en libros y tablas se proporcione la información sobre las reacciones de complejación mediante las constantes de formación total o constantes de estabilidad. En este contexto, se parte del siguiente conjunto de reacciones

$$\begin{aligned} M + L &= ML \\ M + 2\,L &= ML_2 \\ M + 3\,L &= ML_3 \\ M + N\,L &= ML_N \end{aligned} \qquad (7.5)$$

donde se supone que el ion metálico M reacciona con n moléculas del ligando L (n = 1 a N) para dar lugar a la aparición nuevas especies complejas.

En estas condiciones, las constantes que rigen estos equilibrios pueden expresarse de la siguiente forma

$$ß_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \tag{7.6}$$

$$ß_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]^2}$$

$$ß_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$

$$ß_N = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N}$$

Estas constantes están relacionadas con las constantes sucesivas de formación, K_n, mediante la siguiente expresión

$$ß_n = \Pi K^{-1}_{N-n+1} \tag{7.7}$$

Mientras que si partimos de las constantes de formación $ß_n$, podremos establecer las siguientes relaciones

$$K_n = \beta_{N-n} \cdot \beta^{-1}_{N-n+1} \tag{7.8}$$

Es decir, a partir de las ecuaciones (7.7) y (7.8), se puede realizar fácilmente la interconversión de los dos tipos de constantes de equilibrio sin ningún tipo de dificultad.

7.7 ■ CÁLCULO DE EQUILIBRIOS DE COMPLEJACIÓN

Los cálculos de equilibrios de complejación constituyen una parte fundamental del conocimiento de las reacciones que tienen lugar en disolución acuosa.

La formación de especies complejas en disolución es un fenómeno muy extendido ya que se puede producir cuando en el medio existe un ion metálico y un ligando y se dan las condiciones físico-químicas adecuadas, que generalmente no son muy estrictas.

Desde el punto de vista didáctico, el estudio de la formación de especies complejas constituye en sí mismo un campo de conocimiento donde se puede profundizar en los conceptos fundamentales sobre los fenómenos de complejación, los equilibrios sucesivos, etc. Sin embargo, su gran importancia reside en que estas reacciones fundamentan un amplio campo de aplicaciones prácticas.

En este sentido, los equilibrios de complejación sirven de base a una serie de procedimientos químicos, tales como valoración de iones metálicos, procesos de separación y análisis mediante reacciones de precipitación, procesos de extracción con disolvente, etc., de aplicación general en laboratorios académicos e industriales, recogidos en libros de textos y manuales especializados.

Desde el punto de la química industrial, los complejos participan en los procesos de fabricación constituyendo tanto los líquidos de procesos como los líquidos residuales de dichos procesos. Estos últimos deben ser tratados antes

de que pasen al exterior, y para ello se utilizan sistemas industriales que conocemos como depuradoras físico-químicas.

La tendencia actual de almacenar residuos líquidos ha potenciado el interés por los equilibrios de complejación en las actividades de depuración, ya que sabemos que la presencia simultánea de metales y ligandos con diferentes orígenes podrían dar lugar a la aparición de especies complejas inesperadas, que alterarían la composición de las mezclas en los puntos de partida de tratamiento. Este hecho, de apariencia banal, puede hacer variar todo el proceso de depuración de la mezcla y hacerlo inficaz en muchos casos ya que en el medio pueden aparecer especies no contempladas a priori.

Desde el punto de vista del trabajo didáctico, el objetivo principal de este estudio es

1. describir las reacciones que se han producido al realizar mezclas de disoluciones que contienen iones metálicos y ligandos complejantes, y
2. calcular las concentraciones de todas las especies existentes cuando la mezcla alcanza el equilibrio.

Los cálculos se plantean desde modelos químicos muy sencillos, en los que se parte de un procedimiento experimental que consiste en mezclar un catión metálico con una disolución de un ligando complejante en unas condiciones de acidez determinadas.

Como información básica consideraremos los valores de C_M y C_L, las concentraciones totales del metal y del ligando y el pH del medio. También es necesario considerar la información bibliográfica sobre reacciones y constantes de equilibrio.

Por otra parte, para presentar los tipos de reacciones de complejación más frecuentes, hemos decidido clasificar las reacciones atendiendo a las características ácido-base del ligando. Así, presentaremos dos grandes apartados:

1. Reacciones de complejación con ligandos no protolíticos.
2. Reacciones de complejación con ligandos protolíticos.

Con esta distribución en mente, iniciaremos los estudios abordando primeramente problemas con ligandos no protolíticos y posteriormente iremos planteando paso a paso las características y formas de las reacciones de complejación con ligando protolíticos monopróticos.

7.8 ■ Reacciones de complejación con ligandos no protolíticos

Todos los sistemas de este subapartado representan disoluciones que contienen iones metálicos y ligandos complejantes que se comportan como protolitos fuertes, que se mantienen a pH constante e igual a 1.

Esta elección del pH nos permite asegurar que en las disoluciones en estudio no se formarán hidróxidos metálicos sólidos y que sólo se producirán reacciones de complejación. En este sentido, como el ligando no capta protones, estará siempre disociado y en forma aniónica y podrá participar al 100% en las reacciones de complejación que tienen lugar en el medio.

7.8.1 Ecuaciones generales

Cuando se mezcla una disolución que contiene un ion metálico con una disolución que contiene un ligando complejante, tiene lugar la formación de nue-

vas especies, que denominamos *complejos*, de acuerdo con la siguiente reacción general

$$M + nL = ML_n \qquad ß_n \tag{7.9}$$

$$ß_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \tag{7.10}$$

De esta forma, cuando se alcance el equilibrio se habrán formado especies del tipo ML_n, mientras que las concentraciones de las especies M y L habrán disminuido.

Evidentemente, las concentraciones de las especies ML_n, M y L en el equilibrio dependerán del valor de las concentraciones totales de ambas especies (C_M y C_L), así como de los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones que se producen.

Para calcular las concentraciones de las especies existentes en una disolución que contiene complejos metálicos, aplicaremos un procedimiento sistemático, semejante al desarrollado para los equilibrios ácido-base, que se inicia mediante los siguientes pasos:

a. escribir todas las reacciones que puedan tener lugar en disolución y a partir de ellas, determinar las especies existentes cuando se alcanza el equilibrio;
b. escribir las ecuaciones del balance de masas del metal y del ligando;
c. escribir las expresiones de las constantes de equilibrio de cada una de las reacciones descritas anteriormente.

Así, en el caso de formación de complejos de acuerdo con la reacción (7.9), podemos obtener las siguientes expresiones generales

Especies en solución $\quad M, \quad L, \quad ML_n$

Balance de masas
$$C_M = [M] + \sum [ML_n] \tag{7.11}$$
$$C_L = [L] + \sum n\,[ML_n]$$

Constante de equilibrio
$$ß_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \tag{7.12}$$

Este conjunto de expresiones constituye un sistema de ecuaciones, cuya resolución nos proporcionará el valor de las concentraciones de las especies ML_n, M y L en el equilibrio.

7.9 ■ Métodos gráficos en los equilibrios de complejación

La resolución algebraica de sistemas como el de la ec. (7.11) es sencilla cuando se forma un solo complejo, ya que el problema puede abordarse fácilmente con métodos numéricos directos. Sin embargo, si se forman más de dos especies complejas, se tiene que recurrir a la utilización de procedimientos algo más complicados.

Por ello, a partir de ahora abordaremos la resolución de los distintos sistemas químicos utilizando siempre métodos gráficos.

En este contexto, en la primera parte del capítulo utilizaremos los siguientes tipos de diagramas:

1. Diagramas de porcentaje de formación de especies.
2. Diagramas logarítmicos relativos.

Los diagramas de porcentaje de formación, también llamados de fracción, nos permiten expresar el porcentaje del metal total en cada especie metálica, en función del logaritmo de la concentración de ligando libre, que consideramos como variable principal.

Por otra parte, los diagramas logarítmicos relativos nos proporcionan la relaciones de concentración entre dos especies metálicas del sistema, en función de la concentración de ligando libre, que consideramos como variable principal. Estas relaciones de concentración serán utilizadas para calcular las concentraciones de las especies en el equilibrio.

7.10 ■ Grado de formación de un complejo

Si mezclamos un catión metálico con una disolución que contiene un ligando complejante, cuando se alcance el equilibrio se habrán producido las siguientes reacciones

$$M + nL = ML_n \tag{7.13}$$

siendo $$ß_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Entonces, podremos establecer las siguientes relaciones

Especies en disolución	$M, L, ML, ML_2, ML_3, \quad , ML_N$
Balance de masas	$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \cdots + [ML_N]$

Esa última expresión nos indica que el metal existente en la disolución en equilibrio se encuentra en parte como ion M y en parte formando las distintas especies complejas.

Pues bien, para determinar el porcentaje de metal en cada especie compleja, partimos del grado de formación de una especie α_n, definido como la relación entre la concentración de una determinada especie metálica y la concentración total del metal. Es decir,

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} \tag{7.14}$$

Si ahora multiplicamos por 100 los dos miembros de esta igualdad, tendremos

$$\text{\% de metal en una especie} = 100 \cdot \alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} \times 100 \tag{7.15}$$

Esta expresión nos indica que el porcentaje de metal en cada especie puede determinarse fácilmente en el momento que se conozcan las concentraciones de los distintos complejos.

Igualmente, si consideramos la ec. (7.12), la expresión (7.14) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\alpha_n = \frac{ß_n[L]^n}{1 + \sum ß_n[L]^n} \tag{7.16}$$

Esta expresión permite determinar el porcentaje de metal en un determinado complejo conociendo los valores de las constantes de formación y dando valores arbitrarios a la variable [L].

7.10.1 Selección de especies

En muchos de los cálculos que desarrollaremos a continuación trataremos sistemas en los que pueden existir simultáneamente varias especies complejas, por lo que parece conveniente eliminar todas aquellas que contribuyan escasamente al cumplimiento de las ecuaciones del balance de masas.

Así, si consideramos en los cálculos un error del 5%, podremos despreciar la especie j frente a la especie i cuando se cumpla la siguiente condición

$$[j] = \frac{5}{100}[i] \quad (7.17)$$

Es decir, cuando la concentración de la especie j es como máximo el 5% de la de la especie i.

En estas condiciones, dividiendo miembro a miembro por C_M, tendremos

$$\frac{[j]}{C_M} = \frac{5}{100}\frac{[i]}{C_M}$$

y, teniendo en cuenta la ec. (7.14) llegamos a la siguiente condición

$$\alpha_j = \frac{5}{100}\alpha_i \quad (7.18)$$

Es decir, despreciaremos la especie j cuando su grado de formación sea como máximo el 5% del de la especie i.

Esta expresión es especialmente útil en el caso de sistemas que contienen principalmente dos especies complejas. Entonces, podríamos escribir las siguientes expresiones

$$\frac{\alpha_j}{\alpha_i} = \frac{5}{100}$$

y

$$\alpha_j + \alpha_i = 1$$

Resolviendo este sencillo sistema, llegamos a lo siguiente

$$\alpha_j = 5 \cdot 10^{-2}\alpha_i = 5 \cdot 10^{-2}(1 - \alpha_j)$$

y

$$\alpha_j = 0,05$$

Esto quiere decir que para despreciar la especie j frente a i debemos encontrar una zona donde $\alpha_j \leq 0,05$ y $\alpha_i \geq 0,95$.

7.10.2 Cálculo de la concentración de una especie a partir de α_n

Una vez determinado el grado de formación de una especie cualquiera podemos calcular su concentración, mediante la ec. (7.14), que escribiremos de la siguiente forma

$$[ML_n] = \alpha_n \times C_M \quad (7.19)$$

Esta ecuación es especialmente útil ya que, en el trabajo con disoluciones, se puede medir la concentración libre de ligando con un electrodo específico. Así, si medimos la concentración de ligando libre en el equilibrio, podremos posteriormente establecer la composición de la disolución mediante el diagrama de fracción.

7.11 ■ Ejemplos modelo

Presentaremos ahora una serie de ejemplos tipo que nos permitirán estudiar las funciones α_n = f(log [L]) de algunos sistemas metal-ligando de interés. Como ligandos hemos elegido siempre especies como Cl^- o SCN^-, etc., que se pueden considerar protolitos fuertes, y como iones metálicos hemos elegido aquellos que son frecuentes en problemas y operaciones químicas.

7.11.1 Sistema Au^{3+}-Cl^-

Para estudiar este sistema, tendremos en cuenta la siguiente reacción

$$Au^{3+} + 4\ Cl^- = AuCl_4^- \qquad \log ß_1 = 26$$

A partir de ella, podemos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución Au^{3+}, Cl^-, $AuCl_4^-$

Balance de masas $C_{Au} = [Au^{3+}] + [AuCl_4^-]$ (7.20)

$C_{Cl} = [Cl^-] + 4\,[AuCl_4^-]$

Constante de equilibrio $ß_4 = \dfrac{[AuCl_4^-]}{[Au^{3+}][Cl^-]^4}$

1. *Diagrama de porcentaje o de fracción*. El diagrama constará de dos líneas que corresponden a las especies $AuCl_4^-$ y Au^{3+}.

a. *Línea $AuCl_4^-$*. Partimos de la ec. (7.14) y entonces podremos escribir la siguiente expresión

$$\alpha_{AuCl_4^-} = \frac{[AuCl_4^-]}{C_{Au}}$$

y teniendo en cuenta la expresión de $ß_4$ y la ec. (7.20), tendremos

$$\alpha_{AuCl_4^-} = \frac{ß_4[Cl^-]^4}{1 + ß_4[Cl^-]^4}$$

Finalmente, dando valores arbitrarios a la variable $[Cl^-]$, hemos obtenido la línea que corresponde a la especie $AuCl_4^-$ en el diagrama de la Fig. 7.1b.

b. *Línea Au^{3+}*. Partimos como anteriormente de la ec. (7.14) y, entonces, tendremos la siguiente expresión

$$\alpha_{Au^{3+}} = \frac{[Au^{3+}]}{C_{Au}}$$

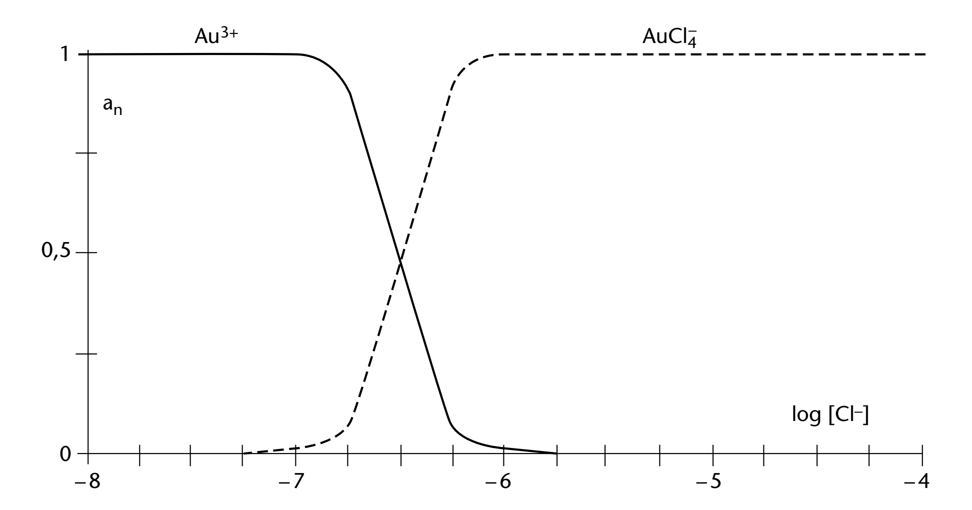


FIGURA 7.1b Diagrama de fracción del sistema Au^{3+}-Cl^-.

y, teniendo en cuenta la expresión de $ß_4$ en la ec. (7.20),

$$\alpha_{Au^{3+}} = \frac{1}{1 + ß_4[Cl^-]^4}$$

Finalmente, dando valores arbitrarios a la variable $[Cl^-]$, hemos obtenido la línea que corresponde a la especie Au^{3+} en el diagrama de la Fig. 7.1b.

2. *Estudio del diagrama*. Este diagrama nos muestra que la reacción de complejación es de gran fuerza, lo que se pone de manifiesto porque $\alpha_{AuCl_4^-}$ tiene valores apreciables aún cuando la concentración del ligando libre es muy pequeña, $\approx 10^{-6}$ mol · dm^{-3}. Por otra parte, las subidas y bajadas de las líneas $AuCl_4^-$ y Au^{3+} son muy pronunciadas cuando se producen cambios pequeños en el valor de la abscisa.

EJEMPLO ■ 7.1

Tenemos una disolución que contiene 10^{-3} mol · dm^{-3} de Au^{3+} en medio Cl^-, a pH = 1.

a. ¿Cuál sería la concentración libre de ion Cl^- para que el grado de complejación de la especie $AuCl_4^-$ alcance el 25%?

b. ¿Cuál sería en este caso la concentración del ion Au^{3+}?

c. ¿Cuál sería la concentración total de ion Cl^- para que se forme el 100% del complejo $AuCl_4^-$?

Para resolver el problema propuesto determinaremos en cada caso la posición de equilibrio

a. *Formación del 25% del complejo.*

i. Posición de equilibrio. Para determinar el intervalo de ion Cl^- necesario para complejar el 25% del metal podemos situarnos en el punto de ordenada $\alpha_{AuCl_4^-} = 0,25$.

ii. Cálculo de las concentraciones. En estas condiciones, la abscisa del punto correspondiente del diagrama será, log $[Cl^-] = -6{,}7$ y, por consiguiente, $[Cl^-] = 10^{-6,7} = 2 \cdot 10^{-7}$ mol · dm^{-3}.

b. *Concentración de ion Au^{3+}*. Para determinar la concentración de este ion haremos lo siguiente.

i. Posición de equilibrio. Tenemos que partir de la idea de que si se ha formado un 25% del complejo $AuCl_4^-$ quedará un 75% del metal en forma de ion Au^{3+}. En estas condiciones, y de acuerdo con la ec. (7.19), tendremos

$$[Au^{3+}] = \alpha_{Au^{3+}} \times C_{Au} = 7{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

c. *Formación del 100% de $AuCl_4^-$*.

i. Posición de equilibrio. Para que se forme el 100% del complejo $AuCl_4^-$, tenemos que situarnos en el punto del diagrama en el que $\alpha_{AuCl_4^-} \approx 1$. En este punto, log $[Cl^-] = -6$ y $[Cl^-] = 10^{-6}$ mol · dm^{-3}.

ii. Cálculo de las concentraciones. Por tanto, si aplicamos la ecuación del balance de masas del ligando tendremos

$$C_{Cl} = [Cl^-] + 4\ [AuCl_4^-]$$

y, como el 100% del metal se encuentra formando el complejo, tendremos

$$C_{Au} = [Au^{3+}] + [AuCl_4^-] = [AuCl_4^-]$$

$$C_{Cl} = [Cl^-] + 4\ C_{Au} = 10^{-6} + 4 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Es decir, como el complejo $AuCl_4^-$ es muy fuerte, su formación total requiere una concentración total de ion Cl^- pequeña.

7.11.2 Sistema Hg^{2+}-Cl^-

Para estudiar este sistema en medio ácido, tenemos que considerar las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} Hg^{2+} + Cl^- &= HgCl^+ & \log ß_1 &= 6{,}7 \\ Hg^{2+} + 2\ Cl^- &= HgCl_2\ ac & \log ß_2 &= 13{,}2 \\ Hg^{2+} + 3Cl^- &= HgCl_3^- & \log ß_3 &= 14{,}1 \\ Hg^{2+} + 4\ Cl^- &= HgCl_4^{2-} & \log ß_4 &= 15{,}1 \end{aligned} \qquad (7.21)$$

Y, entonces, podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución Hg^{2+}, Cl^-, $HgCl^+$, $HgCl_2$ ac, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$

Balance de masas

$$C_{Hg} = [Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2\ ac] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}]$$

$$C_{Cl} = [Cl^-] + [HgCl^+] + 2\ [HgCl_2\ ac] + 3\ [HgCl_3^-] + 4\ [HgCl_4^{2-}]$$

Constante de equilibrio $\quad ß_n = \dfrac{[HgCl_4^{+2-n}]}{[Hg^{2+}][Cl^-]^n}$

1. *Diagrama de porcentaje*. El diagrama constará de 5 líneas que corresponden a las especies que contienen Hg. Así, para obtener las ecuaciones correspondientes, aplicaremos las ecs. (7.14) y (7.16), que en las presentes condiciones, pueden escribirse de la siguiente forma

$$\alpha_{Hg^{2+}} = \frac{1}{1 + ß_1[Cl^-] + ß_2[Cl^-]^2 + ß_3[Cl^-]^3 + ß_4[Cl^-]^4}$$

$$\alpha_{HgCl^+} = \frac{ß_1[Cl^-]}{1 + ß_1[Cl^-] + ß_2[Cl^-]^2 + ß_3[Cl^-]^3 + ß_4[Cl^-]^4}$$

$$\alpha_{HgCl_2\,ac} = \frac{ß_2[Cl^-]^2}{1 + ß_1[Cl^-] + ß_2[Cl^-]^2 + ß_3[Cl^-]^3 + ß_4[Cl^-]^4}$$

$$\alpha_{HgCl_3^-} = \frac{ß_3[Cl^-]^3}{1 + ß_1[Cl^-] + ß_2[Cl^-]^2 + ß_3[Cl^-]^3 + ß_4[Cl^-]^4}$$

$$\alpha_{HgCl_4^{2-}} = \frac{ß_4[Cl^-]^4}{1 + ß_1[Cl^-] + ß_2[Cl^-]^2 + ß_3[Cl^-]^3 + ß_4[Cl^-]^4}$$

Ahora sustituyendo $ß_n$ por sus correspondientes valores y dando valores arbitrarios a la variable $[Cl^-]$ obtendremos las distintas líneas de la Fig 7.2.

2. *Estudio del diagrama*. Este diagrama nos muestra la fuerza de la complejación ya que a partir de $\log [Cl^-] > -6$ todo el Hg permanece en la disolución en forma de complejos. Así, vemos que a concentraciones todavía bajas de ion Cl^- ($[Cl^-] = 10^{-5}$ mol · dm^{-3}) casi todo el Hg se encuentra formando la especie $HgCl_2$ ac mientras que si aumentamos la concentración de ligando hasta 1,0 mol · dm^3, el metal pasará a formar preferentemente la especie $HgCl_4^{2-}$.

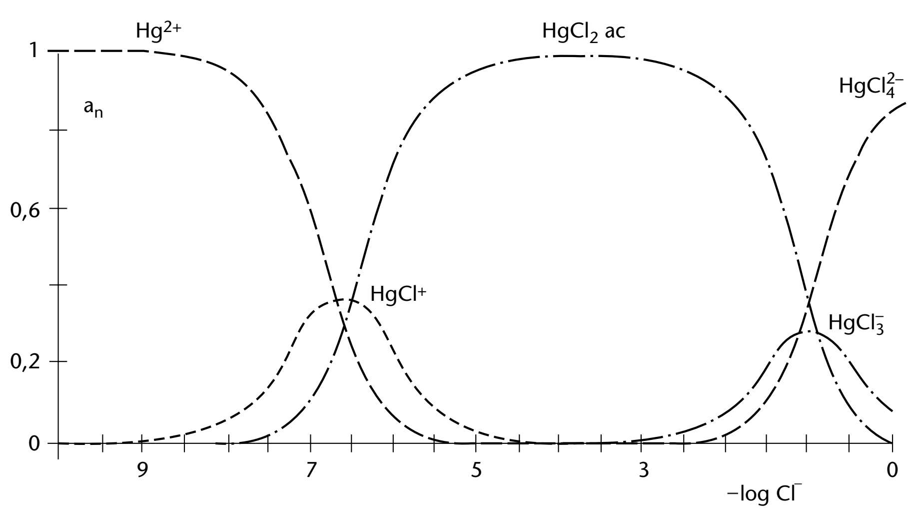


FIGURA 7.2 Diagrama de porcentaje de metal del sistema Hg^{2+}-Cl^-.

EJEMPLO ■ 7.2

Se prepara una disolución que contiene 10^{-3} mol · dm^{-3} de ion Hg^{2+} y se añade ion Cl^- de forma que cuando se alcance el equilibrio pH = 1.

a. ¿Cuál será la concentración total de ion Cl^- necesaria para complejar el 50% del Hg total?

b. ¿Cuál será la concentración total de ion Cl^- necesaria para complejar el 100% del Hg en forma de $HgCl_2$ ac?

c. ¿Cuál será la concentración total de ion Cl^- necesaria para complejar el 100% del Hg total en forma de $HgCl_4^{2-}$?

Para resolver el problema propuesto, haremos las siguientes consideraciones.

a. *50% de complejación.*

i. Posición de equilibrio. Podemos suponer que si el 50% del metal total está complejado, quedará todavía el 50% en forma libre, como ion Hg^{2+}. Por tanto, si consideramos la línea correspondiente del diagrama en el punto de ordenada $\alpha_{Hg^{2+}} = 0{,}5$, tendremos el siguiente valor de abscisa, log $[Cl^-] = -6{,}8$ y por consiguiente $[Cl^-] = 1{,}6\ 10^{-7}$ mol · dm^{-3}.

ii. Cálculo de las concentraciones. Vemos en el diagrama, que para el valor de abscisa, log $[Cl^-] = -6{,}8$, las distintas ordenadas nos indican

$$\alpha_{Hg^{2+}} = 0{,}50 \qquad \text{\% de Hg en} \quad Hg^{2+} = 50\%$$
$$\alpha_{HgCl^{+}} = 0{,}35 \qquad \text{y} \qquad HgCl^{+} = 35$$
$$\alpha_{HgCl_2\ ac} = 0{,}15 \qquad HgCl_2\ ac = 15$$

Esto quiere decir que las concentraciones de las especies $HgCl_3^-$ y $HgCl_4^{2-}$ se pueden considerar despreciables.

A partir de estos valores las concentraciones de las distintas especies se calcularán mediante la ec. (7.19) de la siguiente forma

$$[Hg^{2+}] = \alpha_{Hg^{2+}} \cdot C_{Hg} = 0{,}5 \cdot 10^{-3} = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$$
$$[HgCl^{+}] = \alpha_{HgCl^{+}} \cdot C_{Hg} = 0{,}35 \cdot 10^{-3} = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$$
$$[HgCl_2\ ac] = \alpha_{HgCl_2\ ac} \cdot C_{Hg} = 0,15 \cdot 10^{-3} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Finalmente, la concentración total de ion Cl^- se calculará mediante la ecuación del balance de masas de la siguiente forma

$$C_{Cl} = [Cl^-] + [HgCl^+] + 2\ [HgCl_2\ ac]$$
$$= 1{,}6 \cdot 10^{-7} + 3{,}5 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 1{,}5\ \ 10^{-4} = 6{,}4 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

b. *100% complejación $HgCl_2$ ac.*

i. Posición de equilibrio. Esta situación hace que nos detengamos en el intervalo de concentración $5 > -\log [Cl^-] > 2$, donde el grado de formación de la especie $HgCl_2$ ac es igual a 1.

ii. Cálculo de las concentraciones. En estas condiciones, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_{Hg} = [HgCl_2\ ac]$$
$$C_{Cl} = [Cl^-] + 2\ [HgCl_2\ ac]$$

Ahora, a partir de estas expresiones y considerando el intervalo de concentración de ion Cl^- donde se cumple que $\alpha_{HgCl_2\,ac} = 1$, podremos escribir lo siguiente

límite inferior $\log [Cl^-] = -4{,}5 \qquad [Cl^-] = 10^{-4{,}5}$

y $\quad C_{Cl} = [Cl^-] + 2\,[HgCl_2\,ac] = 10^{-4{,}5} + 2 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$

límite superior $\log [Cl^-] = -2{,}5 \qquad [Cl^-] = 10^{-2{,}5}$

y $\quad C_{Cl} = [Cl^-] + 2\,[HgCl_2\,ac] = 10^{-2{,}5} + 2 \cdot 10^{-3} = 4{,}2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$

Es decir, cuando la concentración total de ion Cl^- añadido alcance un valor entre 2 y $4 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$ todo el Hg se encontrará formando la especie $HgCl_2$ ac.

c. *100% formación $HgCl_4^{2-}$.*

i. Posición de equilibrio. En esta situación podemos pensar que $\alpha_{HgCl_4^{2-}} = 1$ y por consiguiente el valor de la abscisa será $\log [Cl^-] = 0{,}5$.

ii. Cálculo de las concentraciones. En esta zona los grados de formación de las especies $HgCl^+$, $HgCl_2$ ac y $HgCl_3^-$ son pequeños, por lo que podemos considerar sus concentraciones despreciables y escribir las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$C_{Hg} = [HgCl_4^{2-}] = 10^{-2}$$

$$C_{Cl} = [Cl^-] + 4\,[HgCl_4^{2-}]$$

Y, reemplazando los distintos términos de concentración por sus valores, tendremos

$$C_{Cl} = 10^{0,5} + 4 \cdot 10^{-2} = 3{,}2\ mol \cdot dm^{-3}$$

Este resultado nos indica que la formación completa del anión complejo $HgCl_4^{2-}$ requiere una concentración total de ion cloruro relativamente alta.

7.11.3 Sistema Cd^{2+}-Cl^-

Para estudiar este sistema, tendremos en cuenta el siguiente conjunto de reacciones

$$Cd^{2+} + Cl^- = CdCl^+ \qquad \log ß_1 = 1{,}6 \qquad (7.22)$$

$$Cd^{2+} + 2\ Cl^- = CdCl_2\ ac \qquad \log ß_2 = 2{,}1$$

$$Cd^{2+} + 3\ Cl^- = CdCl_3^- \qquad \log ß_3 = 2{,}3$$

$$Cd^{2+} + 4\ Cl^- = CdCl_4^{2-} \qquad \log ß_4 = 2{,}6$$

Y, a partir de ellas, podemos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución $\quad Cd^{2+}, Cl^-, CdCl^+, CdCl_2\ ac,\ CdCl_3^-,\ CdCl_4^{2-}$

Balance de masas $\quad C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2\ ac] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}]$

$$C_{Cl} = [Cl^-] + [CdCl^+] + 2\,[CdCl_2\ ac] + 3\,[CdCl_3^-] + 4\,[CdCl_4^{2-}]$$

Const. de equilibrio $\qquad ß_n = \dfrac{[CdCl_n^{2-n}]}{[Cd^{2+}][Cl^-]^n}$

1. *Diagrama de porcentaje*. Para obtener las ecuaciones de las líneas que representan este sistema, tendremos en cuenta la ec. (7.16), que nos permitirá obtener las siguientes expresiones generales

$$\alpha_{Cd^{2+}} = \frac{1}{1 + \sum ß_n [Cl^-]^n}$$

$$\alpha_{CdCl_n^{(2-n)+}} = \frac{ß_n [Cl^-]^n}{1 + \sum ß_n [Cl^-]^n}$$

Y, si ahora sustituimos n y $ß_n$ por sus valores y variamos $[Cl^-]$, podremos obtener el diagrama de la Fig. 7.3.

2. *Estudio del diagrama*. En este diagrama se aprecia que la complejación no es muy intensa ya que las distintas especies Cd^{2+}-Cl^- empiezan a aparecer cuando la concentración de ion Cl^- es relativamente alta ($-\log [Cl^-] = 0{,}5$). Por otra parte, la formación al 100% de la especie $CdCl_4^{2-}$ parece poco probable en disoluciones diluidas que ya muestra su máximo grado de formación cuando Cl^- es superior a 5 $mol \cdot dm^{-3}$ ($pCl = -0{,}5$).

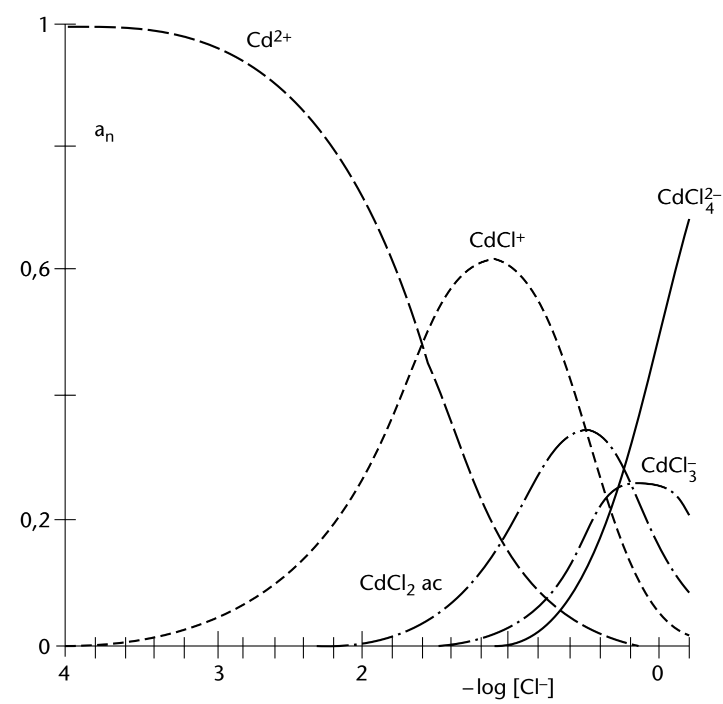


FIGURA 7.3 Diagrama de fracción del sistema Cd^{2+}-Cl^-.

EJEMPLO ■ 7.3

Se prepara una disolución que contiene 10^{-2} mol · dm^{-3} de ion Cd^{2+} y se añade ion Cl^- de forma que cuando se alcance el equilibrio pH = 1. Mediante un electrodo específico determinamos que la concentración de ion Cl^- en el equilibrio es $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol · dm^{-3}.

a. Calcular el % de Cd en cada una de las especies metálicas en el equilibrio.

b. Calcular la concentración total de ion Cl^- en dicho punto.

Para resolver este problema, tendremos en cuenta la Fig. 7.3 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Cálculo de porcentajes*. Para calcular los diferentes valores de α_n, haremos las siguientes consideraciones

i. Posición de equilibrio. Para determinar la posición de equilibrio, partimos de los datos que nos proporciona la medida del electrodo, que nos indica

$$[Cl^-] = 1,5 \cdot 10^{-2}$$

$$\log [Cl^-] = -1,82$$

En el diagrama nos encontramos en el punto de abscisa log $[Cl^-]$ = −1,82, cuyas ordenadas nos indican

$$\alpha_{Cd^{2+}} = 0,55 \quad \text{y} \quad \text{\% de Cd en} \quad Cd^{2+} = 55$$

$$\alpha_{CdCl^+} = 0,40 \qquad CdCl^+ = 40$$

$$\alpha_{CdCl_2\,ac} = 0,05 \qquad CdCl_2\ ac = 5\%$$

Es decir, casi todo del cadmio en disolución se encuentra formando las especies Cd^{2+}, $CdCl^+$ y $CdCl_2$ ac, mientras que las especies $CdCl_3^-$ y $CdCl_4^{2-}$ se pueden considerar despreciables.

ii. Cálculo de las concentraciones. Para calcular las concentraciones de las distintas especies metálicas, utilizaremos los resultados obtenidos y la ec. (7.19). Entonces, podremos escribir lo siguiente

$$[Cd^{2+}] = 0,55 \times C_{Cd} = 5,5 \cdot 10^{-3}$$

$$[CdCl^+] = 0,40 \times C_{Cd} = 4,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[CdCl_2\ ac] = 0,05 \times C_{Cd} = 5,0 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

b. Cálculo de C_{Cl}. Desde estos valores, la concentración total de ligando se calculará utilizando la ecuación del balance de masa del ligando de la siguiente forma

$$C_{Cl} = [Cl^-] + \sum n\,[CdCl_n^{(2-n)+}] \approx 1,5 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}$$
$$= 2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

7.11.4 Sistema Cr^{3+}-SCN^-

Para estudiar este sistema, partimos de las siguientes reacciones

$$Cr^{3+} + SCN^- = Cr(SCN)^{2+} \qquad \log ß_1 = 3,1$$
$$Cr^{3+} + 2\ SCN^- = Cr(SCN)_2^+ \qquad \log ß_2 = 4,8 \qquad (7.23)$$

$$Cr^{3+} + 3\ SCN^- = Cr(SCN)_3\ ac \qquad \log ß_3 = 5{,}8$$
$$Cr^{3+} + 4\ SCN^- = Cr(SCN)_4^- \qquad \log ß_4 = 6{,}1 \qquad (7.23)$$

A partir de ellas, podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución

Cr^{3+}, SCN^-, $Cr(SCN)^{2+}$, $Cr(SCN)_2^+$, , $Cr(SCN)_3$ ac, $Cr(SCN)_4^-$

Balance de masas

$$C_{Cr} = [Cr^{3+}] + [Cr(SCN)^{2+}] + [Cr(SCN)_2^+] + [Cr(SCN)_3\ ac] + [Cr(SCN)_4^-]$$
$$C_{SCN} = [SCN^-] + [Cr(SCN)^{2+}] + 2\ [Cr(SCN)_2^+] + 3\ [Cr(SCN)_3\ ac] + 4\ [Cr(SCN)_4^-]$$

Constante de equilibrio $\quad ß_n = [Cr(SCN)_n^{(3-n)+}]/[Cr^{3+}][SCN^-]^n$

1. *Diagrama de porcentaje*. El diagrama de fracción se muestra en la Fig 7.4 y ha sido obtenido a partir de las siguientes expresiones

$$\alpha_{Cr^{3+}} = \frac{1}{1 + \sum ß_n [SCN^-]^n}$$

$$\alpha_{Cr(SCN)_n^{(3-n)+}} = \frac{ß_n [SCN^-]^n}{1 + \sum ß_n [SCN^-]^n}$$

reemplazando por los correspondientes valores de n y $ß_n$.

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos muestra un sistema en el que la complejación es moderadamente fuerte. Las reacciones de complejación empiezan cuando log $[SCN^-] \approx -3$ y a partir de este punto se van desplazando los distintos equilibrios de formación de complejos. El sistema presenta 3 máximos relativos donde las especies $CrSCN^{2+}$ y $Cr(SCN)_2^+$ y $Cr(SCN)_3$ ac alcanzan su máxima formación, que en el caso de la primera especie es aproximadamente el 75%. Por otra parte, el último equilibrio de complejación, que corres-

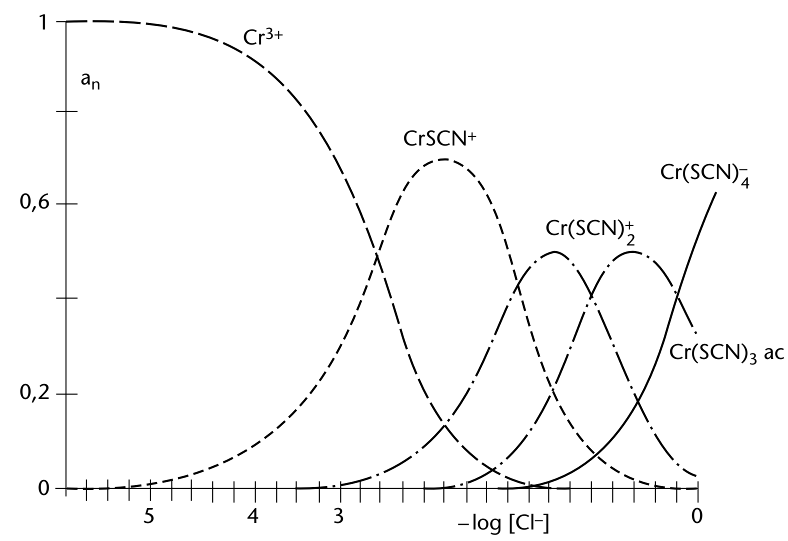


FIGURA 7.4 Diagrama de fracción del sistema Cr^{3+}-SCN^-.

ponde a la formación de la especie $Cr(SCN)_4^-$ es difícil de desplazar ya que llevando la concentración libre de ion SCN^- a un valor de 5,0 mol · dm^{-3} su formación no sobrepasa el 60%.

EJEMPLO ■ 7.4

Disponemos de una disolución que contiene Cr^{3+} e ion SCN^- a pH = 1. Se hace el análisis de la disolución y se determina que, $C_{Cr} = 10^{-3}$ mol · dm^{-3} y $C_{SCN} = 0{,}1$ mol · dm^{-3}.

a. Expresar en porcentaje la distribución del Cr en las distintas especies metálicas.

b. Calcular la composición de la disolución en términos de concentraciones expresadas en moles · dm^{-3} y mg/L.

Para resolver este problema haremos las siguientes consideraciones

a. *Cálculo de porcentajes*. Para calcular la composición de la disolución en términos de porcentaje, tenemos que encontrar la posición de equilibrio. *i*. Posición de equilibrio. Si consideramos que $C_{SCN} = 100\ C_{Cr}$, y que el diagrama de la Fig. 7.4 nos indica que en estas condiciones pueden despreciarse las especies Cr^{3+} y $CrSCN_2^+$, podremos combinar las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$[SCN^-] + 2[Cr(SCN)_2^+] + 3\ [Cr(SCN)_3\ ac] + 4\ [Cr(SCN)_4^-] = $$
$$= 100([Cr(SCN)_2^+] + [Cr(SCN)_3\ ac] + [Cr(SCN)_4^-])$$

Simplificando esta expresión tendremos

$$[SCN^-] = 96\ C_{Cr} + [Cr(SCN)_3\ ac] + 98\ [Cr(SCN)_2^+]$$

y, si consideramos que $96\ C_{Cr} > [Cr(SCN)_3\ ac] + 98\ [Cr(SCN)_2^+]$, tendremos

$$[SCN^-] = 96\ C_{Cr} = 0{,}096\ mol \cdot dm^{-3}$$
$$\log\ [SCN^-] \approx -1$$

Es decir, nos encontramos en el punto de abscisas log $[SCN^-] = -1$, cuyas ordenadas nos indican lo siguiente

$\alpha_{Cr^{3+}} \approx 0$	% de Cr en	Cr^{3+} = despreciable
$\alpha_{CrSCN^+} = 0{,}1$		$Cr(SCN)^{2+} = 10$
$\alpha_{Cr(SCN)_2\ ac} = 0{,}40$		$Cr(SCN)_2^+ = 40$
$\alpha_{Cr(SCN)_3} = 0{,}40$		$Cr(SCN)_3$ ac = 40
$\alpha_{Cr(SCN)_4^-} = 0{,}10$		$Cr(SCN)_4^- = 10$

b. *Cálculo de las concentraciones*. Con estos valores y la ec. (7.19), podremos calcular ahora las concentraciones de las distintas especies de la siguiente forma

$$[Cr(SCN)^{2+}] = \alpha_{Cr(SCN)^{2+}} \cdot C_{Cr} = 0{,}1 \times 10^{-3} = 10^{-4}$$
$$[Cr(SCN)_2^+] = \alpha_{Cr(SCN)_2^+} \cdot C_{Cr} = 0{,}4 \times 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-4}$$
$$[Cr(SCN)_3\ ac] = \alpha_{Cr(SCN)_3\ ac} \cdot C_{Cr} = 0{,}4 \times 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-4}$$
$$[Cr(SCN)_4^-] = \alpha_{Cr(SCN)_4^-} \cdot C_{Cr} = 0{,}1 \times 10^{-3} = 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Finalmente, para comprobar si nuestros cálculos son correctos, comprobaremos el cumplimiento de la ecuación del balance de masas del ion SCN^-. Entonces, teniendo en cuenta estos valores de concentración calculados, podremos escribir

$$
\begin{aligned}
C_{SCN,\,calc} &= 10^{-1} + 10^{-4} + 2(4 \cdot 10^{-4}) + 3(4 \cdot 10^{-4}) + 4(10^{-4}) \\
&= 10^{-1} + 2{,}5 \cdot 10^{-3} \approx C_{SCN,\,exp}
\end{aligned}
$$

Este cálculo nos ratifica el cumplimiento de la ecuación del balance de masas y, por ello, podemos decir que los resultados de los grados de formación y de las concentraciones de las distintas especies se pueden considerar aceptables.

Finalmente, para expresar las concentraciones de las distintas especies en mg/L, tendremos que aplicar la siguiente relación

$$
\text{mg/L} = \text{moles} \cdot \text{dm}^{-3} \times (\text{peso fórmula de la especie}) \times 1000 \qquad \textbf{(7.23a)}
$$

que en nuestro caso, nos dará los siguientes resultados

$$
\begin{aligned}
\text{mg/L de } Cr(SCN)^{2+} &= 10^{-4} \times 1000 \times 110 = 11 \\
Cr(SCN)_2^{+} &= 4 \cdot 10^{-4} \times 1000 \times 168 = 6{,}7 \\
Cr(SCN)_3\ \text{ac} &= 4 \cdot 10^{-4} \times 1000 \times 226 = 9{,}1 \\
Cr(SCN)_4^{-} &= 10^{-4} \times 1000 \times 284 = 28{,}4
\end{aligned}
$$

7.11.5 Cálculo de C_L y C_M a partir de la concentración de ligando libre

Los diagramas de porcentajes de metal nos proporcionan una vía fácil para determinar las concentraciones totales de metal y ligando de una disolución conociendo la concentración de ligando libre, especialmente mediante la medida con un electrodo.

Este cálculo es posible cuando trabajamos con disoluciones en las que $C_L > C_M$ y, además, las constantes de formación de las especies complejas son altas. En estas condiciones, cuando se alcance el equilibrio se habrá complejado todo el metal y podremos decir que la concentración de ion metálico libre será pequeña.

Así, si consideramos un sistema que contiene un ion metálico y un ligando complejante en las condiciones propuestas y en medio ácido, las ecuaciones del balance de masas podrán expresarse de la siguiente forma

$$
\begin{aligned}
C_M &= [M] + \sum [ML_n] = \sum [ML_n] \\
C_L &= [L] + \sum n\ [ML_n]
\end{aligned}
$$

Ahora bien, como la concentración de ligando libre, que podemos medir con un electrodo específico, nos proporciona la posición de equilibrio, calcularemos los diferentes valores de α_n, y mediante la ec. (7.19) determinaremos las concentraciones de las distintas especies.

Una vez realizado este cálculo, aplicaremos los valores de las distintas concentraciones en las expresiones del balance de masas y obtendremos fácilmente los valores de C_M y C_L.

EJEMPLO ■ 7.5

Una disolución contiene iones Cr^{3+} y SCN^- a pH = 1. Con un electrodo selectivo medimos la concentración de ion SCN^- libre, que es 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$.

a) Determinar la concentración total de los iones Cr^{3+} y SCN^- en la disolución problema.

b) ¿Cuántos mg/L de Cr $(SCN)_3$ ac se pueden encontrar en la disolución problema?

Para resolver este problema utilizaremos el diagrama de la Fig. 7.4.

a. *Determinación de* C_{Cr} *y* C_{SCN}. Para determinar el valor de la concentración total de este ion haremos las siguientes consideraciones.
i. Posición de equilibrio. Como $[SCN^-] = 10^{-1}$ y $\log [SCN^-] = -1$, el diagrama de fracción nos permitirá determinar los siguientes valores de α_n,

$$\alpha_{Cr^{3+}} = 0$$
$$\alpha_{CrSCN^{2+}} = 0{,}1$$
$$\alpha_{Cr(SCN)_2^+} = 0{,}40$$
$$\alpha_{Cr(SCN)_3\ ac} = 0{,}40$$
$$\alpha_{Cr(SCN)_4^-} = 0{,}1$$

b. *Cálculo de las concentraciones*. A partir de estos valores, las concentraciones de las distintas especies se calcularán utilizando la ec. (7.19) mediante las siguientes expresiones

$$[Cr(SCN)^{2+}] = \alpha_{Cr(SCN)^{2-}} \cdot C_{Cr} = 10^{-4}$$
$$[Cr(SCN)_2^+] = \alpha_{Cr(SCN)_2^+} \cdot C_{Cr} = 4 \cdot 10^{-4}$$
$$[Cr(SCN)_3\ ac] = \alpha_{Cr(SCN)_3\ ac} \cdot C_{Cr} = 4 \cdot 10^{-4}$$
$$[Cr(SCN)_4^-] = \alpha_{Cr(SCN)_4^-} \cdot C_{Cr} = 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Y, finalmente, los valores de C_{Cr} y C_{SCN}, se determinarán sustituyendo en la ecuación del balance de masas. Entonces, tendremos

$$\begin{aligned} C_{SCN} &= [SCN^-] + \sum n\ [Cr(SCN)_n^{(3-n)+}] \\ &= 10^{-1} + 10^{-4} + 2 \times 4 \cdot 10^{-4} + 3 \times 4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4} \\ &= 10^{-1} + 2{,}3 \cdot 10^{-2} = 1{,}23 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3} \\ C_{Cr} &= \sum [Cr(SCN)_n^{(3-n)+}] = 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4} + 10^{-4} \\ &= 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3} \end{aligned}$$

Es decir, a partir de la medida del electrodo, llegamos a saber que la disolución problema contiene $1{,}23 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$ de ion SCN^- y 10^{-3} de cromo en forma de complejos.

c. mg/L de $Cr(SCN)_3$ ac. Para expresar la concentración de esta especie, utilizaremos los datos de concentración obtenidos anteriormente y la expresión (7.23a). Entonces, tendremos

$$[Cr(SCN)_3\ ac] = 4 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

y multiplicando por el peso fórmula de la especie en estudio, tendremos

$$\text{mg/L de } Cr(SCN)_3 \text{ ac} = 4 \cdot 10^{-4} \times 1000 \times 229{,}8 \approx 92$$

Es decir, la formación del complejo neutro proporciona a la disolución problema una cantidad de 92 mg de Cr por cada litro de disolución.

7.12 ■ Cálculo de concentraciones con diagramas logarítmicos relativos

Un procedimiento alternativo para el cálculo de equilibrios de complejación es la utilización de diagramas logarítmicos relativos. En estos diagramas representamos log $[ML_n]/[M_{ref}]$ en función del logaritmo de la concentración de ligando, siendo ML_n un complejo cualquiera del sistema y M_{ref} la especie que elegimos como referencia.

Estos diagramas son fáciles de construir y tienen una enorme utilidad para simplificar y, algunas veces, para resolver directamente las ecuaciones del balance de masas, especialmente en aquellos casos que se forma una serie de complejos.

Ahora, con la ayuda de estos diagramas, estudiaremos una serie de equilibrios de complejación interesantes en condiciones experimentales diferentes. Aunque primeramente, presentaremos un ejemplo ficticio, que nos permitirá explicar la dinámica de cálculo con este tipo de diagramas.

7.12.1 Construcción del diagrama logarítmico

Para obtener las ecuaciones de las líneas que representan un sistema cualquiera, haremos los siguientes razonamientos.

Si consideramos que en el sistema en estudio se producen reacciones del tipo

$$M + nL = ML_n \qquad (7.24)$$

podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución	M, L, ML_n
Balance de masas	$C_M = [M] + \Sigma\, [ML_n]$
	$C_L = [M] + \Sigma\, n\, [ML_n]$
Constante de equilibrio	$ß_n = \dfrac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

A partir de este punto, elegiremos la especie M, como referencia y entonces, tendremos las siguientes ecuaciones

Línea [M]. Es la especie de referencia $[M_{ref}]$, y se representa, como indica la Fig. 7.5, como una línea de ordenada 0, coincidiendo con el eje de pL.

Línea ML_n. Para obtener la ecuación de esta línea partimos de la expresión de $ß_n$ en forma logarítmica

$$\log \frac{[ML_n]}{[M]} = \log ß_n + n \log [L] \qquad (7.25)$$

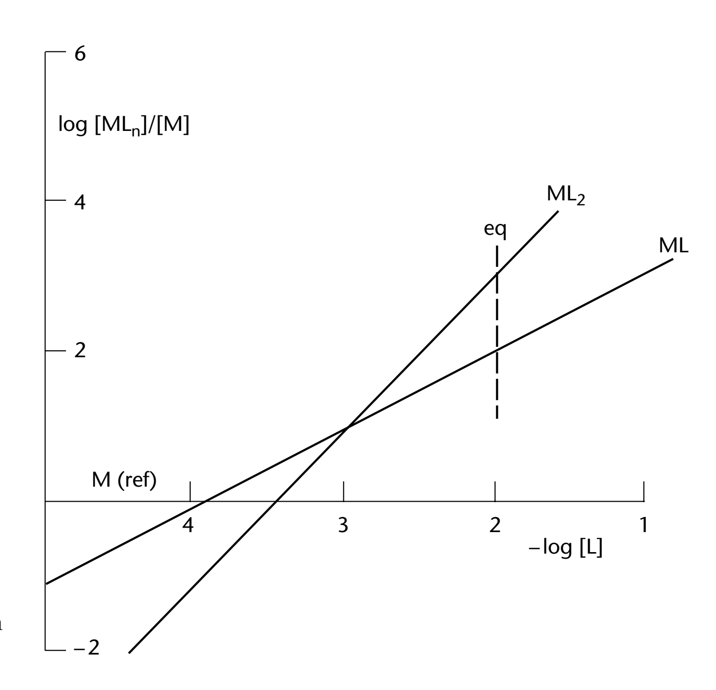


FIGURA 7.5 Diagrama logarítmico relativo del sistema M-L en medio ácido.

Y, si ahora consideramos que el ion M es la especie de referencia, tendremos

$$\log \frac{[ML_n]}{[M_{ref}]} = \log ß_n + n \log [L] = \log ß_n - n\, pL \qquad (7.26)$$

Esta expresión nos indica que al representar el término log $[ML_n]/[M_{ref}]$ (n = 1 a N) frente a la variable –log [L] = pL, obtendremos una serie de líneas rectas, tantas como complejos se hayan formado. En la Fig. 7.5 se muestra un diagrama típico de un sistema en el que se forman las especies ML y ML_2. Como especie de referencia hemos elegido el ion metálico libre M.

7.12.2 Selección de especies

En muchos de los cálculos que desarrollaremos a continuación estudiamos sistemas en los que existe simultáneamente más de un complejo. Por ello, a veces, es necesario despreciar algunas especies que consideramos insignificantes para no complicar enormemente la resolución de las ecuaciones del balance de masas.

Así, si aceptamos en nuestros cálculos un error de un 5%, podremos despreciar la especie j frente a i, cuando se cumpla la siguiente condición

$$[j] = \frac{5}{100}[i]$$

y, dividiendo miembro a miembro por el término [ref], tendremos

$$\frac{[i]}{[ref]} = \frac{5}{100}\frac{[j]}{[ref]}$$

tomando logaritmos,

$$\log \frac{[i]}{[ref]} - \log \frac{[j]}{[ref]} = 1{,}3 \qquad (7.27)$$

Es decir, si nos situamos en un punto o zona del diagrama, toda línea cuya ordenada vaya 1,3 unidades por debajo de otra puede ser despreciada.

7.12.3 Posición de equilibrio

Esta posición viene determinada por el valor de la abscisa que corresponde al punto de equilibrio. En todos los casos, se determinará a partir de los datos del problema utilizando las ecuaciones del balance de masas del ligando y del metal.

7.12.4 Cálculo de las concentraciones

Una vez determinado el valor de pL en el equilibrio, las concentraciones de las distintas especies se determinarán a partir de los valores de las ordenadas de las distintas líneas y de la expresión del balance de masas.

En el diagrama de la Fig. 7.5, la posición de equilibrio ha sido señalada mediante una línea de puntos. Así, como la posición de equilibrio está determinada por el valor pL = 2, tendríamos los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M_{ref}}]} = 1{,}8 \qquad \text{y} \qquad \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M_{ref}}]} = 10^{1{,}8}$$

$$\log \frac{[\mathrm{ML_2}]}{[\mathrm{M_{ref}}]} = 2{,}2 \qquad \text{y} \qquad \frac{[\mathrm{ML_2}]}{[\mathrm{M_{ref}}]} = 10^{2{,}2}$$

A partir de ahora daremos los siguientes pasos.

a. *Cálculo de la concentración de la especie de referencia*. Utilizando la ecuación del balance de masas del metal de la siguiente forma

$$C_M = [\mathrm{M_{ref}}] + \sum[\mathrm{ML_n}] = [\mathrm{M_{ref}}] + [\mathrm{ML}] + [\mathrm{ML_2}]$$

despejando el término $[\mathrm{M_{ref}}]$, tendremos

$$[\mathrm{M_{ref}}] = \frac{C_M}{1 + \dfrac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M_{ref}}]} + \dfrac{[\mathrm{ML_2}]}{[\mathrm{M_{ref}}]}}$$

siendo los términos $[\mathrm{ML}]/[\mathrm{M_{ref}}]$ y $[\mathrm{ML_2}]/[\mathrm{M_{ref}}]$ los valores de las ordenadas de las líneas que corresponden respectivamente a las especies ML y ML_2.

Reemplazando ahora por los datos del problema, tendremos

$$[\mathrm{M_{ref}}] = \frac{C_M}{1 + 10^{1{,}8} + 10^{2{,}2}}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

b. *Cálculo de las concentraciones*. Y una vez conocida la concentración de M_{ref}, las concentraciones de las distintas especies se calculará, utilizando la información del diagrama, mediante las siguientes expresiones

$$[\mathrm{ML}] = [\mathrm{M_{ref}}] \times 10^{1{,}8}$$

$$[\mathrm{ML_2}] = [\mathrm{M_{ref}}] \times 10^{2{,}2}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

c. *Comprobación de las ecuaciones del balance de masas*. Finalmente, si quisiéramos comprobar el cumplimiento de estas ecuaciones, podríamos obtener las siguientes expresiones

$$C_{M,\,calc} = [M] + [ML] + [ML_2]$$
$$C_{L,\,calc} = [M] + [ML] + 2\,[ML_2]$$

que nos proporcionan los valores calculados de las concentraciones totales. Si estos valores ($C_{M,\,calc}$ y $C_{L,\,calc}$) coinciden dentro de un 5% de error, con los valores originales ($C_{M,\,exp}$ y $C_{L,\,exp}$), podremos suponer que los cálculos realizados son correctos. En caso contrario, es necesario determinar mejor la posición de equilibrio y volver a realizar el cálculo.

7.13 ■ EJEMPLOS MODELO

En este subapartado desarrollaremos una serie de cálculos con sistemas conocidos en condiciones experimentales favorables. De esta forma, podemos estudiar diferentes reacciones de complejación y establecer la metodología de para llevar a cabo cálculos de equilibrio con diagramas logarítmicos relativos.

7.13.1 Sistema Pd^{2+}-Cl^-

El ion Pd^{2+} forma en presencia de ion Cl^- un complejo muy fuerte, como indica la siguiente reacción

$$Pd^{2+} + 4\ Cl^- = PdCl_4^{2-} \qquad \log ß_4 = 15{,}4$$

Ahora, a partir de esta ecuación, podremos escribir las siguientes expresiones

Especie en disolución	Pd^{2+}, Cl^-, $PdCl_4^{2-}$
Balance de masas	$C_{Pd} = [Pd^{2+}] + [PdCl_4^{2-}]$
	$C_{Cl} = [Cl^-] + 4\ [PdCl_4^{2-}]$
Constante equilibrio	$ß_4 = \dfrac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd^{2+}][Cl^-]^4}$

1. *Diagrama logarítmico*. Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema, elegiremos el ion Pd^{2+} como especie de referencia. Entonces, podremos escribir las siguientes expresiones

Línea Pd^{2+} referencia.
Línea $PdCl_4^{2-}$. Teniendo en cuenta la expresión de $ß_4$, podremos escribir lo siguiente

$$\frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd_{ref}^{2+}]} = ß_4[Cl^-]^4$$

Tomando logaritmos y ordenando,

$$\log \frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd_{ref}^{2+}]} = \log ß_4 - 4pCl$$

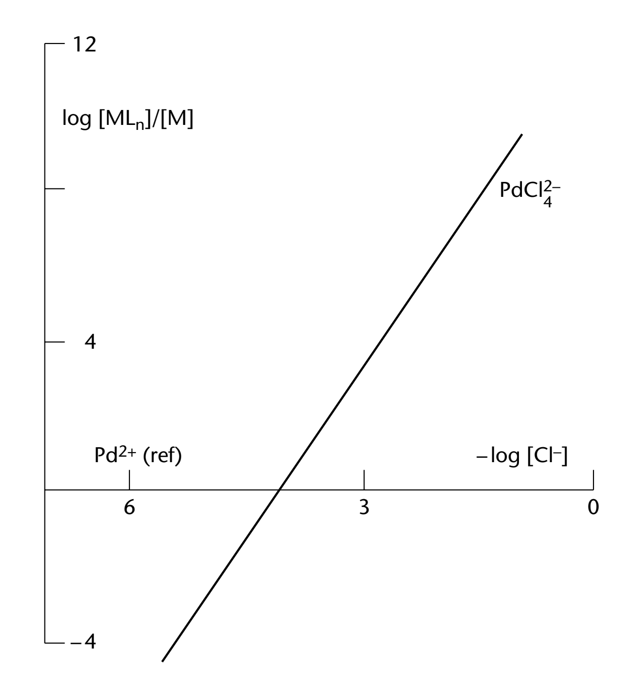


FIGURA 7.6 Diagrama logarítmico relativo del sistema Pd^{2+}-Cl^{-} en medio ácido.

y sustituyendo el valor de $ß_4$, tendremos

$$\frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd_{ref}^{2+}]} = 15{,}4 - 4\ pCl$$

Esta ecuación ha sido representada en el diagrama de la Fig. 7.6.

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos muestra un equilibrio de complejación muy fuerte, ya que la ordenada de la línea que representa el complejo $PdCl_4^{2-}$ crece de forma drástica aumentando ligeramente el valor de la concentración de ion Cl^-. Por otra parte, la línea de la especie Pd^{2+} sólo es predominante cuando la concentración de ion Cl^- libre es muy baja, menor que 10^{-5} $mol \cdot dm^{-3}$.

EJEMPLO ■ 7.6

Tenemos una disolución de ion Pd^{2+} y añadimos HCl, 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$. De esta forma, cuando se alcance el equilibrio $C_{Pd} = 10^{-3}$ $mol \cdot dm^{-3}$ y pH = 1.
a. Indicar la posición de equilibrio.
b. Calcular las concentraciones de las especies en disolución cuando se alcance el equilibrio.
c. ¿Cuál será la concentración total mínima de ion Cl^- para que se pueda considerar que se ha formado prácticamente el 99,99% del complejo?

Para resolver este problema, tendremos en cuenta la Fig. 7.6 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio*. Al añadir HCl, la concentración total de ion Cl^-, C_{Cl} = 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$, además, la relación $C_{Cl}/C_{Pd} = 100$.

Entonces, con esta información las ecuaciones del balance de masas nos indican lo siguiente

$$C_{Cl} = 100\ C_{Pd}$$

y $$[Cl^-] + 4\ [PdCl_4^{2-}] = 100\ [Pd^{2+}] + 100\ [PdCl_4^{2-}]$$

simplificando, $$[Cl^-] = 100\ [Pd^{2+}] + 96\ [PdCl_4^{2-}]$$

y teniendo en cuenta la ecuación del balance de masas del metal, tendremos

$$[Cl^-] = 4\ [Pd^{2+}] + 96\ C_{Cr}$$

Ahora bien, nos indica el diagrama que la relación $[PdCl_4^{2-}]/[Pd^{2+}]$ es muy alta en la zona donde $[Cl^-]$ es mayor, lo que nos hace suponer que prácticamente todo el Pd se encuentra formando el complejo $PdCl_4^{2-}$ mientras que la concentración de Pd^{2+} será ínfima. Entonces, podremos suponer que $96\ C_{Pd} > 4\ [Pd^{2+}]$ y escribir la expresión anterior de la siguiente forma

$$[Cl^-] = 96\ C_{Pd}$$

y $$[Cl] = 9{,}6 \cdot 10^{-2} \qquad y \qquad \log\ [Cl] = -1{,}01$$

Es decir, en el diagrama, la posición de equilibrio se sitúa en el punto de abscisa $pCl \approx 1$.

b. *Cálculo de las concentraciones*. Una vez determinada la abscisa de la posición de equilibrio, el valor correspondiente ordenada de la línea $PdCl_4^{2-}$ será

$$\log \frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd^{2+}]} = 13{,}2 \qquad y \qquad \frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd^{2+}]} = 10^{13{,}2}$$

A partir de estos valores, la concentración libre de Pd^{2+}, podrá calcularse mediante la ecuación del balance de masas del metal de la siguiente forma

$$[Pd^{2+}] = \frac{C_{Pd}}{1 + \frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd^{2+}]}} = \frac{10^{-3}}{1 + 10^{13{,}2}} = 10^{-16{,}2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Finalmente, la concentración del complejo se determinará de la siguiente forma

$$[PdCl_4^{2-}] = [Pd^{2+}] \times 10^{13{,}2} = 10^{-16{,}2} \cdot 10^{13{,}2} = 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Estos resultados nos indican que, al añadir HCl a la disolución de ion Pd^{2+}, todo el metal pasa a formar el complejo dejando en la disolución una ínfima cantidad de ion libre.

c. *Formación cuantitativa de la especie*. Cuando la reacción de complejación se haya desplazado de forma total, podemos pensar que un 99,99% del metal se encontrará en el complejo y el 0,01% en el ion metálico. Entonces, se cumplirá lo siguiente

$$\frac{[PdCl_4^{2-}]}{C_{Pd}} = 0{,}9999 \qquad y \qquad \frac{[Pd^{2+}]}{C_{Pd}} = 0{,}0001$$

dividiendo ambas expresiones y tomando logaritmos, tendremos

$$\frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd^{2+}]} = \frac{99{,}99}{0{,}01} \approx 10^4$$

y

$$\log \frac{[PdCl_4^{2-}]}{[Pd^{2+}]} = 4$$

Esto significa que nos encontramos en el punto del diagrama donde la ordenada de la línea $PdCl_4^{2-}$ es igual a 4. En este punto, log $[Cl^-] = -3{,}2$, que corresponde a una concentración de ion Cl^- libre de $10^{-3,2}$ $mol \cdot dm^{-3}$.

Si ahora aplicamos estos valores en la expresión del balance de masas del ligando, tendremos

$$C_{Cl} = 10^{-3,2} + 4 \cdot 10^{-3} = 4{,}6 \cdot 10^{-3} \ mol \cdot dm^{-3}$$

Es decir, cuando la concentración total de ion Cl^- sea aproximadamente igual a $5 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot dm^{-3}$, todo el Pd se encontrará en forma de ion complejo.

7.13.2 Sistema Fe^{3+}-SCN^-

Para estudiar este sistema del siguiente conjunto de reacciones

$$Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+} \qquad \log ß_1 = 2{,}3$$

$$Fe^{3+} + 2\ SCN^- = Fe(SCN)_2^+ \qquad \log ß_2 = 4{,}2$$

$$Fe^{3+} + 3\ SCN^- = Fe(SCN)_3\ ac \qquad \log ß_3 = 5{,}6$$

$$Fe^{3+} + 2\ SCN^- = Fe(SCN)_4^- \qquad \log ß_4 = 6{,}4$$

A partir de estas reacciones podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución Fe^{3+}, SCN^-, $FeSCN^{2+}$, $Fe(SCN)_2^+$, $Fe(SCN)_3$ ac, $Fe(SCN)_4^-$

Balance de masas

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [FeSCN^{2+}] + [Fe(SCN)_2^+] + [Fe(SCN)_3\ ac] + [Fe(SCN)_4^-]$$

$$C_{SCN} = [SCN^-] + [FeSCN^{2+}] + 2\ [Fe(SCN)_2^+] + 3\ [Fe(SCN)_3\ ac] + 4\ [Fe(SCN)_4^-]$$

Constante de equilibrio

$$ß_n = \frac{Fe(SCN)_n^{(3-n)+}}{[Fe^{3+}][SCN^-]^n}$$

A partir de este punto, haremos lo siguiente.

1. *Diagrama logarítmico*. Si elegimos el ion Fe^{3+} como referencia, podremos obtener las siguientes ecuaciones.

Línea Fe^{3+}. Referencia.

Línea $Fe(SCN)_n^{3-n}$. Tomando logaritmos en la expresión de $ß_n$, tendremos

$$\log \frac{[Fe(SCN)_n^{(3-n)+}]}{[Fe^{3+}]} = \log ß_n + n \log [SCN^-]$$

Y, como n = 1 a 4, sustituyendo los valores de las distintas constantes $ß_n$, tendremos

Línea $FeSCN^{2+}$ $$\log \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 2{,}3 - pSCN$$

Línea $Fe(SCN)_2^+$ $$\log \frac{[Fe(SCN)_2^+]}{[Fe^{3+}]} = 4{,}2 - 2\ pSCN$$

Línea $Fe(SCN)_3$ ac, $$\log \frac{[Fe(SCN)_3\ ac]}{[Fe^{3+}]} = 5{,}6 - 3\ pSCN$$

Línea $Fe(SCN)_4^-$ $$\log \frac{[Fe(SCN)_4^-]}{[Fe^{3+}]} = 6{,}4 - 4\ pSCN$$

El diagrama del sistema se muestra en la Fig. 7.7.

2. *Estudio del diagrama*. La figura nos muestra unas reacciones de complejación de fuerza moderada a alta. En este sentido, vemos que los primeros equilibrios de complejación necesitan un valor de la concentración de ion SCN^- entre 10^{-3} a 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$ para ser significativos. Sin embargo, una vez rebasado este umbral de concentración, los distintos equilibrios se van desplazando como indica el predominio sucesivo de las distintas especies. De todas formas, las especies más importantes son el complejo neutro $Fe(SCN)_3$ ac y la especie

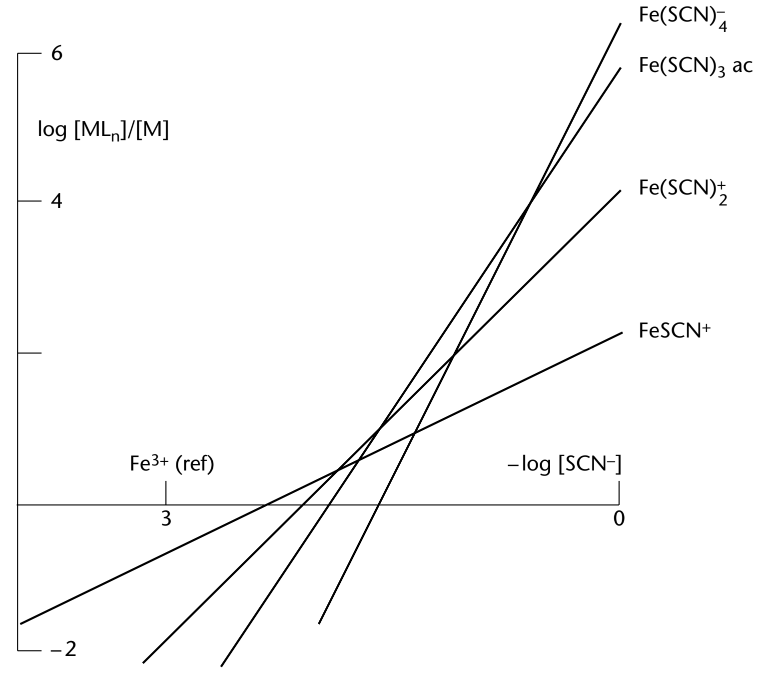


FIGURA 7.7 Diagrama logarítmico del sistema Fe^{3+}-SCN^- a pH = 1.

aniónica $Fe(SCN)_4^-$ que predominan cuando la concentración de ligando es más alta.

EJEMPLO ■ 7.7

Cuando a una disolución que contiene ion Fe^{3+} en medio ácido se le agrega una determinada cantidad de disolución de NaSCN, aparece un color rojo intenso. Esto ha sido explicado considerando que el ion metálico forma con el ion SCN^- una serie de complejos de color rojo intenso.

Si partimos de una disolución de Fe^{3+} de concentración $C_{Fe} = 10^{-4}$ mol · dm^{-3} a pH = 1 y consideramos arbitrariamente que el color es perceptible cuando el grado de formación de la especie $FeSCN^{2+}$, es aproximadamente el 40%.

a. ¿Cuál será la concentración mínima de ion SCN^- para que se produzca la aparición del color?

b. ¿Cuál será la concentración total de KSCN para que tenga lugar la reacción propuesta?

Para realizar este ejercicio, tendremos en cuenta la Fig. 7.7 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Cálculo de [SCN^-].* Para resolver esta cuestión, haremos las siguientes consideraciones.

i. Posición de equilibrio. La condición que nos impone el problema es que $\alpha_{FeSCN^{2+}} = 0,4$ nos hace entender que las reacciones se están iniciando y que $\alpha_{Fe^{3+}} = 0,6$.

Entonces, a partir de estas consideraciones y teniendo en cuenta la ec. (7.19), tendremos

$$[FeSCN^{2+}] = \alpha_{FeSCN^{2+}} \cdot C_{Fe} = 4 \cdot 10^{-5}$$

$$[Fe^{3+}] = \alpha_{Fe^{3+}} \cdot C_{Fe} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

y $$\log \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = -0,17$$

Nos encontramos sobre el punto del diagrama donde la ordenada de la línea $FeSCN^{2+}$ es –0,17. Entonces,

$$-\log [SCN^-] = 2,7 \quad \text{y} \quad [SCN^-] = 10^{-2,7} = 2 \cdot 10^{-3,0} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Es decir, se tiene que usar una cantidad muy pequeña de ion SCN^- para que aparezca el color rojo del complejo.

b. *Cálculo de C_{KSCN}*. Para calcular la cantidad de KSCN, podemos considerar según indica el diagrama logarítmico que, cuando log [SCN^-] = –2,7, las concentraciones de las especies que tienen más de un grupo SCN^- son despreciables y la ecuación del balance de masas podrá escribirse de la siguiente forma

$$C_{SCN} = [SCN^-] + [FeSCN^{2+}]$$

y sustituyendo los valores de las concentraciones calculados anteriormente, tendremos

$$C_{SCN} = C_{KSCN} = 10^{-2,7} + 4 \cdot 10^{-5} = 10^{-2,7} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Es decir, añadimos disolución de KSCN concentrada y cuando C_{KSCN} = $2 \cdot 10^{-3}$ mol · dm^{-3} se verán los primeros tonos del color rojo.

7.13.3 Sistema Ag^+-ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$

El ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, forma complejos fuertes con el ion Ag^+, según indican las siguientes reacciones

$$Ag^+ + S_2O_3^{2-} = AgS_2O_3^- \qquad \log ß_1 = 8{,}8$$
$$Ag^+ + 2\ S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-} \qquad \log ß_2 = 13{,}5 \qquad (7.28)$$

Entonces, podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución Ag^+, $S_2O_3^{2-}$, $AgS_2O_3^-$, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$

Balance de masas
$$C_{Ag} = [Ag^+] + [AgS_2O_3^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] \qquad (7.28a)$$
$$C_{S_2O_3} = [S_2O_3^{2-}] + [AgS_2O_3^-] + 2\ [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

Constante de equilibrio
$$ß_1 = \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]}$$
$$ß_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}$$

1. *Diagrama logarítmico*. Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema, elegiremos el ion Ag^+, como especie de referencia, y a partir de las expresiones de $ß_1$ y $ß_2$, obtendremos las siguientes ecuaciones

Línea Ag^+ referencia

Línea $AgS_2O_3^-$ $$\log \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = \log ß_1 + \log [S_2O_3^{2-}] = 8{,}8 - pS_2O_3$$

Línea $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ $$\log \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = \log ß_2 + 2 + \log [S_2O_3^{2-}]$$
$$= 13{,}5 - 2\ pS_2O_3$$

El diagrama del sistema se muestra en la Fig. 7.8.

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos muestra la formación sucesiva de dos complejos fuertes ya que las ordenadas de las líneas tienen valores altos aún cuando los valores de pS_2O_3 son altos. También se ve en el diagrama que cuando $10 > pS_2O_3 > 5$, predomina la especie $AgS_2O_3^-$ y a partir $pS_2O_3^{2-} < 4$ se forma preferentemente la especie $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$. Esto nos indica que existe un margen de concentración para que se puedan formar cada una de las especies complejas de forma independiente.

EJEMPLO ■ 7.8

A una disolución de ion Ag^+, $5 \cdot 10^{-2}$ mol · dm^{-3} se añade disolución concentrada de $Na_2S_2O_3$ en cantidades que representan 0,5, 1, 1,5 y 2 veces la cantidad inicial de moles de ion Ag^+. Suponiendo despreciable el efecto de dilución, indicar las reacciones que se producirán en cada caso.

Para resolver este problema, consideraremos la Fig. 7.8 y haremos las siguientes consideraciones.

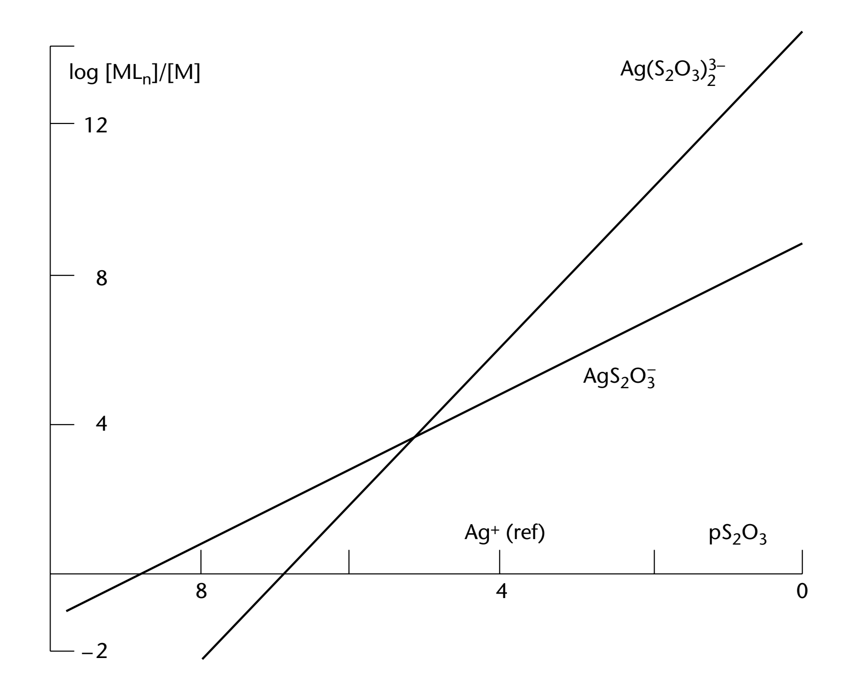


FIGURA 7.8 Diagrama logarítmico del sistema Ag^+-ion tiosulfato en medio ácido.

Caso 1. $C_{S_2O_3} = \frac{1}{2}C_{Ag}$

a. *Posición de equilibrio*. Cuando hayamos añadido 0,5 veces la cantidad total de ion Ag^+ se cumplirá

$$C_{S_2O_3} = \frac{1}{2}C_{Ag}$$

y las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$[S_2O_3^{2-}] + [AgS_2O_3^-] + 2[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] =$$
$$= \frac{1}{2}[Ag^+] + \frac{1}{2}[AgS_2O_3^-] + \frac{1}{2}[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

y simplificando esta expresión, tendremos

$$[S_2O_3^{2-}] + \frac{1}{2}[AgS_2O_3^-] + \frac{3}{2}[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = \frac{1}{2}[Ag^+]$$

Esta expresión contiene el término $[Ag^+]$ como uno de los miembros de la ecuación a resolver. Entonces nos encontraremos en la zona de la izquierda del diagrama de la Fig. 7.8, donde la línea de la especie metálica es significativa y podremos decir que las concentraciones de las especies $S_2O_3^{2-}$ y $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ serán despreciables. En estas condiciones, la expresión anterior se transformará en

$$[AgS_2O_3^-] = [Ag^+] \tag{7.29}$$

Entonces, dividiendo por la concentración de la especie de referencia y tomando logaritmos,

$$\log \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = \log \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]}$$

Es decir, nos encontramos en el punto del diagrama donde se cortan las líneas Ag^+ y $AgS_2O_3^-$. En este punto, $pS_2O_3 = 8{,}8$ y $\log [S_2O_3^{2-}] = 10^{-8{,}8}$ $mol \cdot dm^{-3}$.

b. *Cálculo de las concentraciones*. Nos encontramos en el punto de abscisa log $[S_2O_3^{2-}] = -8{,}8$, donde las ordenadas correspondientes a las distintas líneas tienen los siguientes valores

$$\log \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = 0 \quad y \quad \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = 1$$

$$\log \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = -4{,}5 \quad \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = 10^{-4{,}5}$$

Entonces, a partir de la ecuación del balance de masas, ec. (7.28*a*),

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag}}{1 + 10^0 + 10^{-4{,}5}} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

y considerando la ec. (7.29), tendremos

$$[Ag^+] = [AgS_2O_3^-] = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

La concentración de la especie $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ se puede considerar despreciable.

c. *Reacción*. Partimos de un punto del diagrama en la zona de la izquierda, donde los complejos son despreciables y predomina la especie Ag^+ y al llegar al equilibrio, nos encontramos en el punto de abscisa $pS_2O_3 = 8{,}8$, donde predomina la especie $AgS_2O_3^-$. Entonces, podremos decir que se habrá producido la siguiente reacción

$$Ag^+ + S_2O_3^{2-} = AgS_2O_3^-$$

d. *Desplazamiento de la reacción*. Si consideramos la ec. (7.15), los datos del problema y los valores de concentración calculados, el grado de formación de la especie $AgS_2O_3^-$ será

$$100 \times \alpha_{AgS_2O_3^-} = \frac{[AgS_2O_3^-]}{C_{Ag}} \times 100 = \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 50\%$$

Es decir, la reacción propuesta se habrá desplazado un 50%.

Caso 2. $C_{S_2O_3} = C_{Ag}$

a. *Posición de equilibrio*. Cuando hayamos añadido la misma cantidad total de ion Ag^+ que de ion $S_2O_3^{2-}$, se cumplirá

$$C_{S_2O_3} = C_{Ag}$$

Entonces, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$[S_2O_3^{2-}] + [AgS_2O_3^-] + 2\ [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = [Ag^+] + [AgS_2O_3^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

Simplificando esta ecuación, considerando que la concentración del ligando libre tiene que ser pequeña, llegamos a la siguiente expresión

$$[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = [Ag^+] \qquad \textbf{(7.30)}$$

Dividiendo por la concentración de la especie de referencia y tomando logaritmos tendremos

$$\log \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = \log \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]}$$

Esta ecuación nos indica que en el diagrama logarítmico nos encontramos en el punto donde las líneas Ag^+ y $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ se cortan. Es decir, en el punto de abscisa $pS_2O_3 = 6{,}8$ y $[S_2O_3^{2-}] = 10^{-6{,}8}$ $mol \cdot dm^{-3}$.

b. *Cálculo de las concentraciones*. Si ahora nos situamos en el punto del diagrama de abscisa $pS_2O_3 = 6{,}8$, tendremos

$$\log \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = 2 \quad \text{y} \quad \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = 10^2$$

$$\log \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = 0 \qquad \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = 10^0$$

Si consideramos la ecuación del balance de masas, ec. (7.28*a*),

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag}}{1 + 10^{2,0} + 10^0} = 5 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

y, a partir de este valor, las concentraciones de las especies complejas serán

$$[AgS_2O_3^-] = [Ag^+] \times 10^2 = 5 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = [Ag^+] = 5 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

c. *Reacción*. Partimos de la izquierda del diagrama, donde predomina la especie Ag^+ y al nos encontramos en el punto de abscisa $pS_2O_3 = 6{,}8$, donde predomina de forma clara la especie $AgS_2O_3^-$. Entonces, se habrá producido la siguiente reacción

$$Ag^+ + S_2O_3^{2-} = AgS_2O_3^-$$

d. *Desplazamiento de la reacción*. Si consideramos la ec. (7.15), los datos del problema y los valores de concentración calculados, el grado de formación del complejo $AgS_2O_3^-$, será

$$100 \times \alpha_{AgS_2O_3^-} = \frac{[AgS_2O_3^-]}{C_{Ag}} \times 100 = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \times 100 \approx 100\%$$

Es decir, el desplazamiento la reacción de formación del primer complejo será total.

Caso 3. $C_{S_2O_3} = 1{,}5\ C_{Ag}$

a. *Posición de equilibrio*. Cuando hayamos añadido 1,5 veces la cantidad total de ion Ag^+ se cumplirá

$$C_{S_2O_3} = 1{,}5\ C_{Ag}$$

Entonces, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$[S_2O_3^{2-}] + [AgS_2O_3^-] + 2\ [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] =$$
$$= 1{,}5([Ag^+] + [AgS_2O_3^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}])$$

Simplificando esta expresión, considerando que las concentración del ligando y del metal libre tienen que ser pequeñas, llegamos a la siguiente expresión

$$[AgS_2O_3^-] + 2\ [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = 1{,}5\ [AgS_2O_3^-] + 1{,}5\ [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

y ordenando,

$$[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = [AgS_2O_3^-] \qquad (7.31)$$

Si ahora dividimos miembro a miembro por la concentración de la especie de referencia y tomamos logaritmos, tendremos

$$\log \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = \log \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]}$$

Es decir, nos encontraremos en un punto del diagrama donde las líneas $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ y $AgS_2O_3^-$ se cortan. Esto quiere decir que nos encontramos en el punto de abscisa $pS_2O_3 = 4{,}8$.

b. *Cálculo de concentraciones*. Si ahora nos situamos en el diagrama en el punto de abscisa $pS_2O_3 = 4{,}8$, obtendremos del diagrama los siguientes valores de ordenadas,

$$\log \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = 4{,}0 \qquad \text{y} \qquad \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = 10^{4{,}0}$$

$$\log \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = 4{,}0 \qquad \text{y} \qquad \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = 10^{4{,}0}$$

Si consideramos la ecuación del balance de masas, tendremos

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag}}{1 + 2 \cdot 10^{4{,}0}} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ahora, a partir de este valor y teniendo en cuenta la condición (7.31),

$$[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = [AgS_2O_3^-] = [Ag^+] \times 10^4 = 2{,}5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

c. *Reacción*. Si partimos de la zona de predominio de la especie Ag^+ y en el equilibrio nos encontramos en el diagrama en el punto de abscisa pS_2O_3 = 4,8, veremos que las dos especies complejas son significativas. Esto nos indica que se habrá producido la siguiente reacción

$$Ag^+ + 2\ S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

d. *Desplazamiento de la reacción*. Si consideramos la ec. (7.15), los datos del problema y los valores de concentración calculados, tendremos los siguientes grados de formación

$$100 \times \alpha_{AgS_2O_3^-} = \frac{[AgS_2O_3^-]}{C_{Ag}} \times 100 = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 50\%$$

$$100 \times \alpha_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}} = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{C_{Ag}} \times 100 = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 50\%$$

Es decir, el porcentaje de formación de la especie $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ es aproximadamente el 50%, por lo que se puede suponer que han tenido lugar las siguientes reacciones

$$Ag^+ + S_2O_3^{2-} = AgS_2O_3^-$$
$$AgS_2O_3^- + S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

En este contexto, podremos decir que al llegar al punto de abscisa pS_2O_3 = 4,8, la primera reacción ya se ha completado y la segunda está desplazada al 50%.

Caso 4. $C_{S_2O_3} = 2\ C_{Ag}$

a. *Posición de equilibrio*. Cuando hayamos añadido 2 veces la cantidad total de ion Ag^+ se cumplirá

$$C_{S_2O_3} = 2\ C_{Ag}$$

Entonces, combinaremos las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$[S_2O_3^{2-}] + [AgS_2O_3^-] + 2\ [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = 2\ ([Ag^+] + [AgS_2O_3^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}])$$

Simplificando esta expresión, considerando que las concentraciones libres del ligando y del metal tienen que ser pequeñas, llegamos a la siguiente expresión

$$[S_2O_3^{2-}] + [AgS_2O_3^-] = 2\ [AgS_2O_3^-]$$

y, simplificando y ordenando, tendremos

$$[S_2O_3^{2-}] = [AgS_2O_3^-] \qquad (7.32)$$

Esta ecuación no se puede resolver directamente con el diagrama. Por ello, para determinar el valor de la abscisa del punto de equilibrio, utilizaremos las expresiones de $ß_1$ y $ß_2$. Entonces, podremos establecer la siguiente reacción

$$K_2 = \frac{ß_2}{ß_1} = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[AgS_2O_3^-][S_2O_3^{2-}]}$$

y, teniendo en cuenta la condición 7.32 y tomando logaritmos, tendremos

$$\log\ [S_2O_3^{2-}] = -\frac{1}{2}\log\frac{ß_2}{ß_1} + \frac{1}{2}\log\ [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

Ahora bien, si consideramos que en las condiciones de trabajo propuestas predomina la especie $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, podremos escribir lo siguiente

$$[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = C_{Ag}$$

y la expresión anterior se transformará en

$$-\log\ [S_2O_3^{2-}] = pS_2O_3 = \frac{1}{2}\log\frac{ß_2}{ß_1} - \frac{1}{2}\log\ C_{Ag} = 2{,}4 + 0{,}6 = 3{,}0$$

Es decir, en el punto de equilibrio la concentración libre de ion $S_2O_3^{2-}$ es igual a 10^{-3} mol · dm^{-3}.

b. *Cálculo de concentraciones*. Si ahora nos situamos en el diagrama en el punto de abscisa pS_2O_3 = 3,0, las ordenadas de las distintas líneas nos indican lo siguiente

$$\log\frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = 5{,}8 \qquad y \qquad \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+]} = 10^{5,8}$$

$$\log\frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = 7{,}5 \qquad y \qquad \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+]} = 10^{7,5}$$

Si consideramos la ecuación del balance de masas, la concentración libre de ion Ag^+ será

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag}}{1 + 10^{5,8} + 10^{7,5}} = 1{,}6 \cdot 10^{-9}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ahora, a partir de este valor, las concentraciones de los distintos complejos se calcularán mediante las siguientes expresiones

$$[AgS_2O_3^-] = [Ag^+] \times 10^{5,8} = 10^{-3}$$

$$[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = [Ag^+] \times 10^{7,5} = 5 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

c. *Reacción*. Si partimos de la zona de predominio de la especie Ag^+ y cuando se alcanza el equilibrio nos encontramos en el punto de abscisa pS_2O_3 = 3,0, predominará la especie $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ y se habrá producido la siguiente reacción

$$Ag^+ + 2\ S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

d. *Desplazamiento de la reacción.* Si consideramos la ec. (7.15), los datos del problema y los valores de concentración calculados y los aplicamos a la formación de la especie minoritaria, tendremos

$$100 \times \alpha_{AgS_2O_3^-} = \frac{[AgS_2O_3^-]}{C_{Ag}} \times 100 = \frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 2{,}0\%$$

Este valor nos indica que aún existe en la disolución problema un 2% del complejo $AgS_2O_3^-$ y entonces, podremos decir que la reacción propuesta se habrá desplazado el 98%.

7.13.4 Sistema Th^{4+}-SCN^-

Para estudiar este sistema, tendremos en cuenta las siguientes reacciones

$$Th^{4+} + SCN^- = ThSCN^{3+} \qquad \log ß_1 = 1{,}2$$

$$Th^{4+} + 2\ SCN^- = Th(SCN)_2^{2+} \qquad \log ß_2 = 1{,}8$$

y, a partir de ellas, podremos escribir las siguientes expresiones

Balance de masas

$$C_{Th} = [Th^{4+}] + [ThSCN^{3+}] + [Th(SCN)_2^{2+}]$$

$$C_{SCN} = [SCN^-] + [ThSCN^{3+}] + 2\ [Th(SCN)_2^{2+}]$$

Constante de equilibrio

$$ß_n = \frac{[Th(SCN)_n^{(4-n)+}]}{[Th^{4+}][SCN^-]^n}$$

1. *Diagrama logarítmico.* Para construir el diagrama logarítmico, elegiremos la especie Th^{4+} como referencia. Entonces, teniendo en cuenta la expresión de $ß_n$ con n = 1 y 2, llegaremos a las siguientes ecuaciones.

Línea Th^{4+} referencia

Línea $ThSCN^{2+}$ $\log \frac{[ThSCN^{3+}]}{[Th^{4+}]} = 1{,}2 + \log [SCN^-]$

Línea $Th(SCN)_2^{2+}$ $\log \frac{[Th(SCN)_2^{2+}]}{[Th^{4+}]} = 1{,}8 + 2 \log [SCN^-]$

Estas ecuaciones han sido representadas en el diagrama de la Fig. 7.9.

2. *Estudio del diagrama.* El diagrama nos muestra un sistema en el que tienen lugar reacciones de complejación débiles, de poca fuerza. Esto se ve pronto en el diagrama ya que la línea Th^{4+} predomina en un amplio intervalo de pSCN. Por otra parte, los incrementos de las ordenadas a medida que crece pSCN son muy pequeños, lo que nos hace pensar que se necesitarán concentraciones altas de ion SCN^- para complejar completamente el ion Th^{4+}.

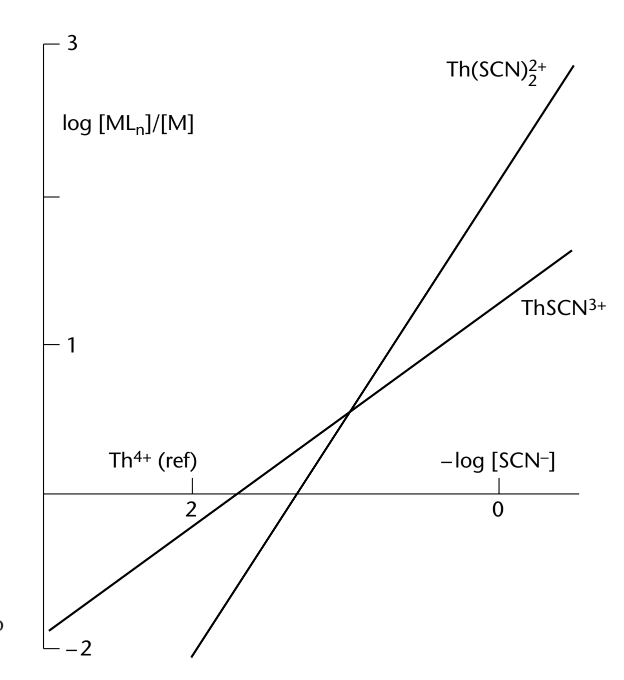


FIGURA 7.9 Diagrama logarítmico del sistema Th^{4+} en medio tiocianato a pH = 1.

EJEMPLO ■ 7.9

Preparamos una disolución disolviendo $Th(NO_3)_4(s)$ y NaSCN en agua añadiendo unas gotas de HNO_3 concentrado. De esta forma cuando se alcance el equilibrio, pH = 1.

a. Determinar las concentraciones de las especies metálicas cuando $C_{Th} = 10^{-2}$, $C_{SCN} = 3{,}0\ mol \cdot dm^{-3}$.

b. Determinar la concentración total de ion SCN cuando se cumple que $[Th^{4+}] = [ThSCN^{3+}]$.

Para realizar este ejercicio, tendremos en cuenta la Fig 7.9 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Composición de la disolución*. Para determinar la composición de la disolución desarrollaremos los siguientes cálculos.

i. Posición de equilibrio. Para determinar esta posición, tenemos que pensar que $C_{SCN} = 300\ C_{Th}$, es decir hay un gran exceso de ion SCN^-. En estas condiciones podemos considerar que de acuerdo con la ecuación del balance de masas se cumple

$$[SCN^-] + [ThSCN^{3+}] + 2\ [Th(SCN)_2^{2+}] =$$
$$= 300\ ([Th^{4+}] + [ThSCN^{3+}] + [Th(SCN)_2^{2+}])$$

Simplificando esta ecuación y teniendo en cuenta la expresión del balance de masas del metal, llegamos a la siguiente expresión

$$[SCN^-] = 298 C_{Th} + 2\ [Th^{4+}] + [ThSCN^{3+}]$$

Si ahora suponemos que la línea Th^{4+} está siempre por debajo de las de los distintos complejos y además que trabajamos en exceso de ion SCN^-, podemos pensar que $298\ C_{Th} > 2\ [Th^{4+}] + [ThSCN^{3+}]$. Entonces, la expresión anterior se transformará en

$$[SCN^-] = 298C_{Th} = 2{,}98 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

y

$$\log\,[SCN^-] = 0{,}47 \qquad \text{y} \qquad \text{pSCN} = -0{,}47$$

ii. Cálculo de las concentraciones. Si ahora nos colocamos sobre el diagrama en el punto de abscisa –0,47, obtendremos los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[ThSCN^{3+}]}{[Th^{4+}]} = 1{,}5 \qquad \frac{[ThSCN^{3+}]}{[Th^{4+}]} = 10^{1,5}$$

$$\log \frac{[Th(SCN)_2^{2+}]}{[Th^{4+}]} = 3 \qquad \frac{[Th(SCN)_2^{2+}]}{[Th^{4+}]} = 10^{3,0}$$

Ahora, para calcular la concentración del metal libre, tendremos en cuenta la ecuación del balance de masas y, considerando los valores obtenidos en el diagrama

$$[Th^{4+}] = \frac{10^{-2}}{1 + 10^{1,5} + 10^{3,0}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A partir de este valor, las concentraciones de las especies complejas se calcularán de la siguiente forma

$$[ThSCN^{3+}] = [Th^{4+}] \times 10^{1,5} = 10^{-3,5}$$

$$[Th(SCN)_2^{2+}] = [Th^{4+}] \times 10^3 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Finalmente, para comprobar si las aproximaciones hechas son correctas, comprobaremos el cumplimiento de la ecuación del balance de masas del ligando. Entonces, podremos escribir

$$C_{SCN,\,calc} = [SCN^-] + [ThSCN^{3+}] + 2\,[Th(SCN)_2^{2+}]$$

$$= 2{,}98 + 10^{-3,5} + 2 \times 10^{-2} \approx 3 = C_{SCN,\,exp}$$

Es decir, como la concentración total calculada coincide con el valor de la disolución de partida, podemos decir que, dentro de las limitaciones de método, los resultados se pueden considerar aceptables.

b. $[Th^{4+}]$ = $[[ThSCN^{3+}]$. Para determinar la concentración total de ion SCN^- que satisfaga esta condición, haremos las siguientes consideraciones.

i. Posición de equilibrio. Si $[Th^{4+}] = [ThSCN^{3+}]$, podremos dividir miembro a miembro por $[Th^{4+}]$ y tomar logaritmos. Entonces, tendremos

$$\log \frac{[Th^{4+}]}{[Th^{4+}]} = \log \frac{[ThSCN^{3+}]}{[Th^{4+}]}$$

Es decir, nos encontraremos en el punto donde la línea de referencia corta a la línea $ThSCN^{3+}$ y, en este punto, pSCN = 1,2.

ii. Cálculo de las concentraciones. Si ahora vemos el diagrama logarítmico, veremos que en la posición de equilibrio tendremos los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[ThSCN^{3+}]}{[Th^{4+}]} = 0 \qquad \frac{[ThSCN^{3+}]}{[Th^{4+}]} = 10^{0}$$

$$\log \frac{[Th(SCN)_2^{2+}]}{[Th^{4+}]} = -0{,}6 \qquad \frac{[Th(SCN)_2^{2+}]}{[Th^{4+}]} = 10^{-0{,}6}$$

En estas condiciones, la concentración del ion metálico libre se calculará mediante la siguiente expresión

$$[Th^{4+}] = \frac{10^{-2}}{1 + 10^{0} + 10^{-0{,}6}} = 4{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A partir de este valor, las concentraciones de las distintas especies serán

$$[ThSCN^{3+}] = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$$

$$[Th(SCN)_2^{2+}] = [Th^{4+}] \times 10^{-0{,}6} = 1{,}1 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A partir de estos valores, la concentración total de ion SCN^- se calculará mediante la siguiente expresión

$$\begin{aligned} C_{SCN,\ calc} &= [SCN^-] + [ThSCN^{3+}] + 2\ [Th(SCN)_2^{2+}] \\ &= 10^{-1{,}2} + 4{,}4 \cdot 10^{-3} + 2 \times 1{,}1 \cdot 10^{-3} \approx 0{,}07\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

7.14 ■ Sistemas con diferente relación ligando-metal

En este subapartado estudiaremos sistemas a pH = 1, en los que la relación ligando-metal (C_L/C_M) ha sido variada de forma deliberada. Como casos de estudio, hemos elegido los sistemas Hg^{2+}-Cl^-, en el que tienen lugar reacciones de complejación fuertes, y Cd^{2+}-Cl^-, en el que se producen reacciones de complejación débiles.

El planteamiento de los distintos problemas es idéntico a los casos anteriores, es decir, partimos de una disolución que contiene un ion metálico y un ligando complejante y tratamos de determinar las concentraciones de los distintos complejos.

Para ello, construiremos el diagrama logarítmico de cada sistema y determinaremos primeramente la posición de equilibrio. Finalmente, situándonos en esta posición, la información que nos proporcionan los diagramas logarítmicos nos ayudarán a calcular los valores de las concentraciones de las distintas especies metálicas.

Es de señalar, finalmente, que en muchos casos la determinación del valor de pL que corresponde a la posición de equilibrio no es inmediata y para ajustarla debidamente se tienen que hacer diversas aproximaciones o recurrir a la utilización de un método iterativo.

7.14.1 Sistema Hg^{2+}-Cl^-

Para estudiar este sistema a pH = 1, tendremos en cuenta las siguientes reacciones y constantes

$$Hg^{2+} + Cl^- = HgCl^+ \qquad \log ß_1 = 6{,}7$$
$$Hg^{2+} + 2\ Cl^- = HgCl_2\ ac \qquad \log ß_2 = 13{,}5$$
$$Hg^{2+} + 3\ Cl^- = HgCl_3^- \qquad \log ß_3 = 14{,}1$$
$$Hg^{2+} + 4\ Cl^- = HgCl_4^{2-} \qquad \log ß_4 = 15{,}1$$

Estas reacciones nos permiten escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución Hg^{2+}, Cl^-, $HgCl^+$, $HgCl_2$ ac, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$

Balance de masas $C_{Hg} = [Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2\ ac] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}]$

$C_{Cl} = [Cl^-] + [HgCl^+] + 2[HgCl_2\ ac] + 3[HgCl_3^-] + 4\ [HgCl_4^{2-}]$

Constante de equilibrio $ß_n = \dfrac{[HgCl_n^{(2-n)+}]}{[Hg^{2+}][Cl^-]^n}$

1. *Diagrama logarítmico*. Para obtener las ecuaciones que nos permitan dibujar el diagrama logarítmico de este sistema, elegiremos la especie Hg^{2+} como referencia y escribiremos las siguientes expresiones.

Línea Hg^{2+} referencia.
Línea $HgCl_4^{2-n}$. Teniendo en cuenta la expresión de $ß_n$, podremos obtener las siguientes ecuaciones

$$\frac{[HgCl_n^{(2-n)+}]}{[Hg^{2+}]} = ß_n[Cl^-]^n$$

y

$$\log \frac{[HgCl_n^{(2-n)+}]}{[Hg^{2+}]} = \log ß_n + n \log [Cl^-] = \log ß_n - n\ pCl$$

y, como n = 1 a 4, aplicando los valores de las distintas constantes $ß_n$, obtendremos las siguientes ecuaciones

Línea $HgCl^+$ $\quad \log \dfrac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}]} = 6{,}7 - pCl.$

Línea $HgCl^+$ $\quad \log \dfrac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]} = 13{,}2 - 2\ pCl.$

Línea $HgCl^+$ $\quad \log \dfrac{[HgCl_3^-]}{[Hg^{2+}]} = 14{,}1 - 3\ pCl.$

Línea $HgCl^+$ $\quad \log \dfrac{[HgCl_4^{2-}]}{[Hg^{2+}]} = 15{,}1 - 4\ pCl.$

que han sido representadas en la Fig. 7.10a.

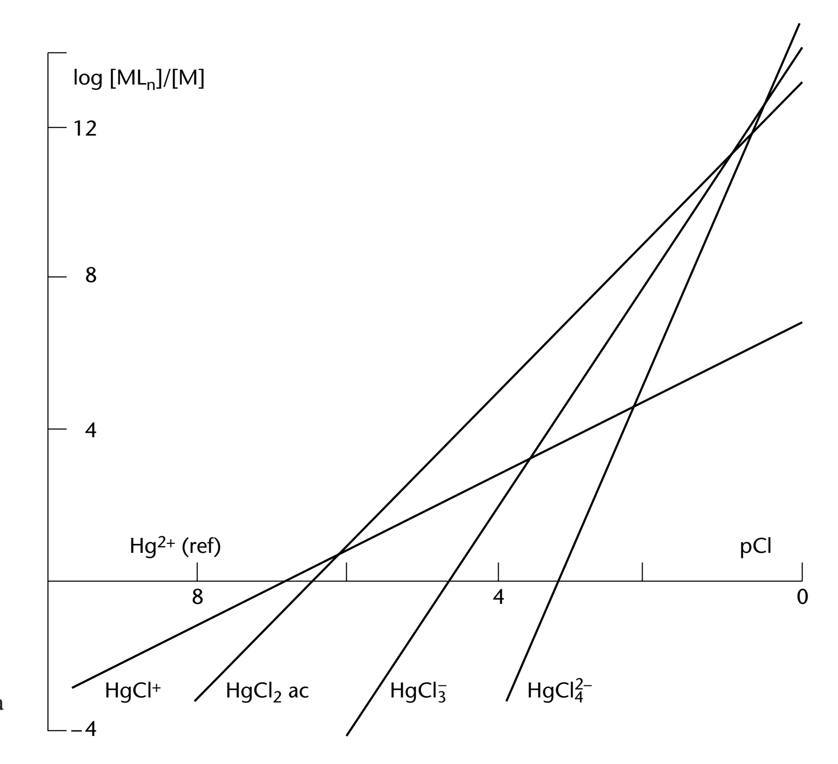


FIGURA 7.10 Diagrama logarítmico del sistema Hg^{2+}-Cl^- a pH = 1.

2. *Estudio del diagrama.* El diagrama nos muestra un sistema donde se forman 4 complejos fuertes. Así, el ion Hg^{2+} sólo predominará en la zona donde la concentración de ion Cl^- es muy baja, mientras que la forma catiónica $HgCl^+$ no predominará nunca. Cuando aumentamos ligeramente el valor de $[Cl^-]$, se formará la especie $HgCl_2$ ac, que predomina en un amplio intervalo de la concentración de ion Cl^- ($10^{-5,5} < [Cl^-] < 10^{-1,5}$). Al llegar al punto de abscisa pCl = 1, se produce un punto triple donde las concentraciones de todas las especies son iguales y a partir de este punto, todo el Hg disuelto se encuentra prácticamente formando las especies aniónicas $HgCl_3^-$ y $HgCl_4^{2-}$.

Ahora, con ayuda del diagrama logarítmico, desarrollaremos algunos cálculos de equilibrio con diferentes relaciones metal-ligando.

Caso 1. $C_{Cl} = 100C_{Hg}$

EJEMPLO ■ 7.10

Preparamos una muestra disolviendo $Hg(NO_3)_2$(s) y NaCl(s) en un mismo recipiente y le añadimos y unas gotas de HNO_3 concentrado. Así, cuando se alcanza el equilibrio, $C_{Hg} = 10^{-2}$ y $C_{Cl} = 1,0$ mol · dm^{-3} y pH = 1. ¿Cuál será la composición de la disolución problema en el equilibrio?

Para resolver este problema, tendremos en cuenta la Fig. 7.10a y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio.* En este sistema, $C_{Cl} = 100\ C_{Hg}$ y por ello, podremos pensar en primera aproximación que se han formado los complejos superiores y que las concentraciones de las especies Hg^{2+} y $HgCl^+$ se pueden considerar despreciables. Entonces, de acuerdo con las ecuaciones del balance de masas, tendremos

$$[Cl^-] + 2\ [HgCl_2\ ac] + 3\ [HgCl_3^-] + 4\ [HgCl_4^{2-}] =$$
$$= 100\ [HgCl_2\ ac] + 100\ [HgCl_3^-] + 100\ [HgCl_4^{2-}]$$

y, simplificando,

$$[Cl^-] = 98\ [HgCl_2\ ac] + 97\ [HgCl_3^-] + 96\ [HgCl_4^{2-}]$$

Si ahora consideramos la expresión de C_{Hg}, tendremos

$$[Cl^-] = 2\ [HgCl_2\ ac] + [HgCl_3^-] + 96\ C_{Hg}$$

Ahora bien, si consultamos el diagrama, podremos decir que 2 $[HgCl_2$ ac] + + $[HgCl_3^-]$ < 96 C_{Hg}. Entonces,

$$[Cl^-] = 96\ C_{Hg} = 0{,}96 \qquad y \qquad pCl = 0{,}02$$

Es decir, la primera aproximación a la posición de equilibrio viene marcada por un valor de pCl ≈ 0.

b. *Cálculo de las concentraciones*. Una vez que conocemos el valor de la abscisa correspondiente al punto de equilibrio, leemos en el diagrama los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]} = 13{,}2 \qquad \frac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]} = 10^{13{,}2}$$
$$\log \frac{[HgCl_3^-]}{[Hg^{2+}]} = 14{,}1 \qquad \frac{[HgCl_3^-]}{[Hg^{2+}]} = 10^{14{,}1}$$
$$\log \frac{[HgCl_4^{2-}]}{[Hg^{2+}]} = 15{,}1 \qquad \frac{[HgCl_4^{2-}]}{[Hg^{2+}]} = 10^{15{,}1}$$

A partir de estos valores la concentración de ion Hg^{2+} se determinará como sigue

$$[Hg^{2+}] = \frac{C_{Hg}}{1 + 10^{13{,}2} + 10^{14{,}1} + 10^{15{,}1}} = 7{,}4 \cdot 10^{-18}\ mol \cdot dm^{-3}$$

y las concentraciones de las distintas especies serán

$$[HgCl_2\ ac] = [Hg^{2+}] \times 10^{13{,}2} = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$$
$$[HgCl_3^-] = [Hg^{2+}] \times 10^{14{,}1} = 9{,}3 \cdot 10^{-4}$$
$$[HgCl_4^{2-}] = [Hg^{2+}] \times 10^{15{,}1} = 9{,}3 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Para saber si esta aproximación es aceptable, comprobaremos el cumplimiento de la ecuación del balance de masas del ligando. Entonces, podremos escribir lo siguiente

$$C_{Cl,\ calc} = [Cl^-] + 2\ [HgCl_2\ ac] + 3\ [HgCl_3^-] + 4\ [HgCl_4^{2-}]$$

y $$C_{Cl,\ calc} = 0{,}96 + 2(1{,}2 \cdot 10^{-4}) + 3(9{,}3 \cdot 10^{-4}) + 4(9{,}3 \cdot 10^{-3})$$
$$\approx 1\ mol \cdot dm^{-3} \approx C_{Cl,\ exp}$$

Como vemos, cuando pCl = 0, la composición de la disolución calculada conduce a unos valores de las concentraciones totales de Hg(II) y Cl^- ($C_{Hg, calc}$ y $C_{Cl, calc}$) aproximadamente iguales a las de la disolución de partida ($C_{Hg, exp}$ y $C_{Cl, exp}$). Por ello, los valores de concentraciones propuestos para explicar el estado de la disolución en equilibrio pueden considerarse aceptables, dentro de los límites propios del método de trabajo.

Caso 2. $C_{Cl} = 5C_{Hg}$

EJEMPLO ■ 7.11

Preparamos una muestra disolviendo $Hg(NO_3)_2$(s) y NaCl(s) en un mismo recipiente y le añadimos unas gotas de HNO_3 concentrado. Así, cuando se alcanza el equilibrio, $C_{Hg} = 10^{-2}$ y $C_{Cl} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol · dm^{-3} y pH = 1. Determinar la composición de la disolución problema en el equilibrio.

Para resolver este problema, tendremos en cuenta el diagrama de la Fig. 7.10b y haremos los siguientes razonamientos.

a. *Posición de equilibrio*. Como C_{Hg} es 5 veces menor que C_{Cl}, podremos pensar, en una primera aproximación, que cuando se alcance el equilibrio se habrán formado algunos complejos y que las concentraciones de las especies Hg^{2+} y $HgCl^+$ se pueden considerar despreciables. Entonces, podremos combinar las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$5\ [HgCl_2\ ac] + 5\ [HgCl_3^-] + 5\ [HgCl_4^{2-}] =$$
$$= [Cl^-] + 2\ [HgCl_2\ ac] + 3\ [HgCl_3^-] + 4\ [HgCl_4^{2-}]$$

y, simplificando, tendremos

$$3\ [HgCl_2\ ac] + 2\ [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}] = [Cl^-]$$

Si consideramos la expresión de C_{Hg}, llegamos a la siguiente ecuación

$$C_{Hg} + 2\ [HgCl_2\ ac] + [HgCl_3^-] = [Cl^-]$$

Ahora bien, al llegar a este punto no disponemos de ningún razonamiento para resolver esta ecuación. Por tanto, para aproximarnos a la posición de equilibrio podemos pensar en lo siguiente.

Si consideramos que $C_L = 5 \cdot 10^{-2}$ mol · dm^{-3} y pensamos que se forman una serie de complejos, el valor de pCl en el equilibrio será siempre mayor que 1,3. Por otra parte, si consideramos la ecuación anterior veremos que la concentración de ion Cl^- es igual a 10^{-2} mol · dm^{-3} más 2 [$HgCl_2$ ac] + [$HgCl_3^-$], es decir será mayor que 10^{-2} y, por consiguiente, pCl < 2. Es decir, nos encontraremos en una zona del diagrama donde se cumple que 2 > pCl > 1,3.

Ahora bien, si miramos el diagrama de la Fig.7.10b, veremos que en esta zona predomina, aunque no de forma clara, la especie $HgCl_2$ ac. Por tanto, si en una primera aproximación despreciamos la especie $HgCl_3^-$, la ecuación anterior se transformará en

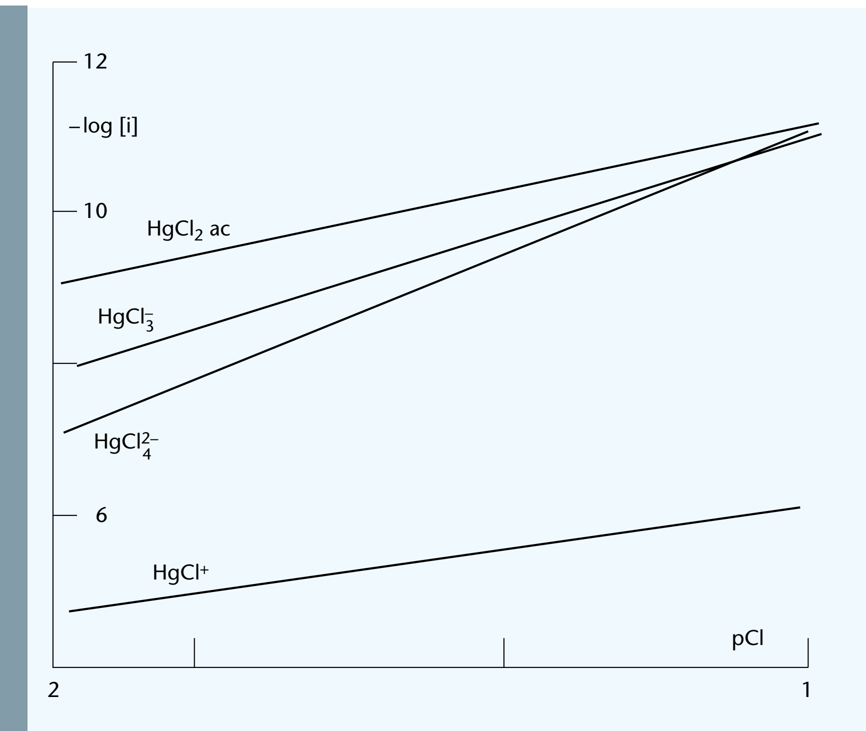


FIGURA 7.10b Detalles del diagrama logarítmico del sistema Hg^{2+}-Cl en medio ácido.

$$[HgCl_2\ ac] \approx C_{Hg}$$

y $\quad 3\ C_{Hg} = [Cl^-] = 3 \cdot 10^{-2} \quad$ y $\quad \log\ [Cl^-] = -1{,}5$

Es decir, en una primera aproximación, la abscisa log $[Cl^-] = -1{,}5$ nos indica la posición de equilibrio.

b. *Cálculo de las concentraciones*. Para calcular las concentraciones de las distintas especies en el punto log $[Cl^-] = -1{,}5$, utilizaremos el diagrama de la Fig. 7.10, donde podemos leer el siguiente conjunto de ordenadas

$$\log \frac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]} = 10{,}2 \qquad \frac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]} = 10^{10,2}$$

$$\log \frac{[HgCl_3^-]}{[Hg^{2+}]} = 9{,}5 \qquad \frac{[HgCl_3^-]}{[Hg^{2+}]} = 10^{9,5}$$

$$\log \frac{[HgCl_4^{2-}]}{[Hg^{2+}]} = 9 \qquad \frac{[HgCl_4^{2-}]}{[Hg^{2+}]} = 10^{9}$$

A partir de estos valores, la concentración de ion Hg^{2+} se determinará de la siguiente forma

$$[Hg^{2+}] = \frac{C_{Hg}}{1 + 10^{10,2} + 10^{9,5} + 10^{9}} = 5{,}3 \cdot 10^{-13}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Y las concentraciones de las diferentes especies se calcularán como sigue

$$[HgCl_2\ ac] = [Hg^{2+}] \times 10^{10,2} = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$$

$$[HgCl_3^-] = [Hg^{2+}] \times 10^{9,5} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$$

$$[HgCl_4^{2-}] = [Hg^{2+}] \times 10^{9} = 5{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Para saber si esta aproximación es aceptable, comprobaremos el cumplimiento de la ecuación del balance de masas del ligando. Entonces, podremos escribir lo siguiente

$$C_{Cl,\ calc} = 10^{-1,5} + 2(8,3 \cdot 10^{-3}) + 3(1,6 \cdot 10^{-3}) + 4(5,0 \cdot 10^{-4})$$
$$= 0,054 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3} \approx C_{Cl,\ exp}$$

Como vemos, cuando pCl = 1,5, la composición de la disolución calculada conduce a un valor de la concentración total de ion Cl^- aproximadamente igual a la existente originalmente ($C_{Cl,\ exp}$). Por ello, podemos considerar que los resultados obtenidos son aceptables.

Caso 3. $C_{Cl} = 2\ C_{Hg}$

EJEMPLO ■ 7.12

Disolvemos 1 mol de $HgCl_2$(s) en 1 L de agua y le añadimos unas gotas de HNO_3 de forma que cuando se alcance el equilibrio el pH sea 1. Calcular las concentraciones de los distintos complejos.

Para realizar este ejercicio, tendremos en cuenta el diagrama logarítmico de la Fig. 7.10a y realizaremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio*. Las condiciones experimentales del problema nos indican que $C_{Hg} = 1$ y $C_{Cl} = 2\ mol \cdot dm^{-3}$. Entonces se cumplirá la condición $C_{Cl} = 2\ C_{Hg}$ y las ecuaciones del balance de masas podrán combinarse de la siguiente forma.

$$2\ [Hg^{2+}] + [HgCl^+] = [Cl^-] + [HgCl_3^-] + 2\ [HgCl_4^{2-}]$$

Ahora bien, como hay un ligero exceso de ligando, podemos pensar que se ha producido una cierta complejación, lo que nos permite suponer que las concentraciones de las especies Hg^{2+} y Cl^- pueden ser despreciables. Entonces, la expresión anterior se transformará en

$$[HgCl^+] = [HgCl_3^-]$$

Dividiendo ahora por la concentración de la especie de referencia y tomando logaritmos

$$\log \frac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}]} = \log \frac{[HgCl_3^-]}{[Hg^{2+}]}$$

Esta condición se cumple en el punto de abscisa pCl = 3,7, donde se cortan ambas líneas. En este punto, el diagrama nos proporciona los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]} = 6 \qquad \frac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]} = 10^6$$

$$\log \frac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}]} = 3 \qquad \frac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}]} = 10^3$$

Y, a partir de estos valores,

$$[Hg^{2+}] = \frac{C_{Hg}}{1 + 10^{6} + 10^{3}} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Una vez calculada la concentración libre del ion metálico, las concentraciones de las distintas especies serán

$$[HgCl_2 \text{ ac}] = 1{,}0$$
$$[HgCl^{+}] = [HgCl_3^{-}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Para comprobar la validez del modelo de equilibrio propuesto, tenemos que ver el cumplimiento de las ecuaciones del balance de masas. En este contexto, podremos escribir

$$C_{Hg} = [HgCl^{+}] + [HgCl_2 \text{ ac}] + [HgCl_3^{-}] = 10^{-3} + 1 + 10^{-3} \approx 1{,}0 = C_{Hg,\text{ calc}}$$

$$C_{Cl} = [Cl^{-}] + [HgCl^{+}] + 2\ [HgCl_2 \text{ ac}] + 3\ [HgCl_3^{-}] =$$
$$= 10^{-3,7} + 2 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 1{,}0 + 3 \cdot 10^{-3}$$
$$\approx 2{,}0 = C_{Cl,\text{ calc}}$$

Estos resultados nos indican que la aproximación utilizada para describir el estado de equilibrio de la disolución problema en términos de concentraciones de los distintos complejos era correcta.

Caso 4. $C_{Cl} = C_{Hg}$

EJEMPLO ■ 7.13

Tenemos una disolución que contiene 10^{-2} mol · dm^{-3} de ion Hg^{2+} y 10^{-2} mol · dm^{-3} de ion Cl^{-} a pH = 1. Determinar las concentraciones de todas las especies complejas.

Para resolver este problema utilizaremos el diagrama logarítmico de la Fig. 7.10a y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio*. Para determinar la posición de equilibrio, partimos de las ecuaciones del balance de masas, teniendo en cuenta que $C_{Cl} = C_{Hg}$. Entonces, podemos combinar las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$[Hg^{2+}] + [HgCl^{+}] + [HgCl_2 \text{ ac}] + [HgCl_3^{-}] + [HgCl_4^{2-}]$$
$$= [Cl^{-}] + [HgCl^{+}] + 2\ [HgCl_2 \text{ ac}] + 3\ [HgCl_3^{-}] + 4\ [HgCl_4^{2-}]$$

Y, simplificando,

$$[Hg^{2+}] = [Cl^{-}] + [HgCl_2 \text{ ac}] + 2\ [HgCl_3^{-}] + 3\ [HgCl_4^{2-}]$$

Ahora bien, como en esta ecuación figura el término $[Hg^{2+}]$, podemos pensar que en el diagrama nos debemos encontrar en la zona de pCl alrededor de 8, donde la línea del catión metálico es significativa. Entonces,

podremos suponer que las concentraciones de las especies Cl^-, $HgCl_3^-$ y $HgCl_4^{2-}$ son despreciables y escribir la expresión anterior de la siguiente forma

$$[Hg^{2+}] = [HgCl_2\ ac] \qquad (7.33)$$

Dividiendo ahora por la concentración de la especie de referencia y tomando logaritmos

$$\log \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]} = \log \frac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]}$$

Esta condición se cumple en el punto de abscisas pCl = 6,6, donde se cortan ambas líneas.

b. *Cálculo de las concentraciones*. Si ahora leemos en el diagrama los valores de las distintas ordenadas en el punto pCl = 6,6, tendremos

$$\log \frac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]} = 0 \qquad \frac{[HgCl_2\ ac]}{[Hg^{2+}]} = 10^0$$

$$\log \frac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}]} = 0{,}1 \qquad \frac{[HgCl^+]}{[Hg^{2+}]} = 10^{0{,}1}$$

A partir de estos valores, la concentración libre de ion Hg^{2+}, podrá calcularse de la siguiente forma

$$[Hg^{2+}] = \frac{C_{Hg}}{1 + 10^{0{,}1} + 10^0} = 3{,}1 \cdot 10^{-3}$$

Y, a partir de este valor, las concentraciones de las distintas especies serán

$$[HgCl_2\ ac] = [Hg^{2+}] = 3{,}1 \cdot 10^{-3}$$
$$[HgCl^+] = [Hg^{2+}] \times 10^{0{,}1} = 3{,}9 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Para saber si esta aproximación es aceptable, comprobaremos el cumplimiento de la ecuación del balance de masas del metal y del ligando. Entonces, podremos escribir lo siguiente:

$$C_{Hg,\ calc} = 3{,}1 \cdot 10^{-3} + 3{,}9 \cdot 10^{-8} + 3{,}1 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3} = C_{Hg,\ exp}$$
$$C_{Cl,\ calc} = 3{,}9 \cdot 10^{-3} + 2(3{,}1 \cdot 10^{-3}) = 1 \cdot 10^{-2} \approx C_{Cl,\ exp}$$

Como vemos, cuando pCl = 6,6, la composición de la disolución calculada conduce a unos valores de las concentraciones totales de iones Hg^{2+} y Cl^- que son prácticamente iguales a los valores originales ($C_{Hg,\ exp}$ y $C_{Cl,\ exp}$). Por ello, podemos decir que la composición propuesta se puede considerar, en principio, aceptable dentro de los límites del método de cálculo.

7.14.2 Sistema Cd^{2+}-Cl^-

Para estudiar este sistema, podemos consideraremos las siguientes reacciones

$$Cd^{2+} + Cl^- = CdCl^+ \qquad \log ß_1 = 1{,}6$$
$$Cd^{2+} + 2\ Cl^- = CdCl_2\ ac \qquad \log ß_2 = 2{,}1$$
$$Cd^{2+} + 3\ Cl^- = CdCl_3^- \qquad \log ß_3 = 2{,}3$$
$$Cd^{2+} + 4\ Cl^- = CdCl_4^{2-} \qquad \log ß_4 = 2{,}6$$

que nos permitirá escribir lo siguiente:

Especies en disolución Cd^{2+}, $CdCl^+$, $CdCl_2$ ac, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$
Balance de masas $C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2\ ac] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}]$
$C_{Cl} = [Cl^-] + [CdCl^+] + 2\ [CdCl_2\ ac] + 3\ [CdCl_3^-] + 4\ [CdCl_4^{2-}]$

1. *Diagrama logarítmico*. Para obtener el diagrama logarítmico relativo de este sistema, elegiremos la especie Cd^{2+} como referencia y, teniendo en cuenta la expresión de $ß_n$, podremos escribir la siguiente expresión general

$$\log \frac{[CdCl_n^{2-n}]}{[Cd^{2+}]} = \log ß_n + n \log [Cl^-] = \log ß_n - n\ pCl$$

y, dando a n los valores de 1 a 4, llegamos a las siguientes ecuaciones

Línea Cd^{2+} referencia

Línea $CdCl^+$ $$\log \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = \log ß_1 + \log [Cl^-] = 1{,}6 - pCl$$

Línea $CdCl_2$ ac $$\log \frac{[CdCl_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = \log ß_2 + 2 \log [Cl^-] = 2{,}1 - 2pCl$$

Línea $CdCl_3^-$ $$\log \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} = \log ß_3 + 3 \log [Cl^-] = 2{,}3 - 3pCl$$

Línea $CdCl_4^{2-}$ $$\log \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = \log ß_4 + 4 \log [Cl^-] = 2{,}6 - 4pCl$$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 7.11.

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos muestra la formación de 4 complejos débiles. Por ello vemos que la línea Cd^{2+} predomina hasta un valor de concentración de ion Cl^- superior a 0,01 $mol \cdot dm^{-3}$ y $pCl \approx 2$. A partir de este valor empiezan a formarse progresivamente las distintas especies complejas. De hecho, en el diagrama vemos que ninguna de las líneas tiene una ordenada igual a 4, lo que nos permite decir que será difícil que el 100% del Cd^{2+} se encuentre formando una sola especie.

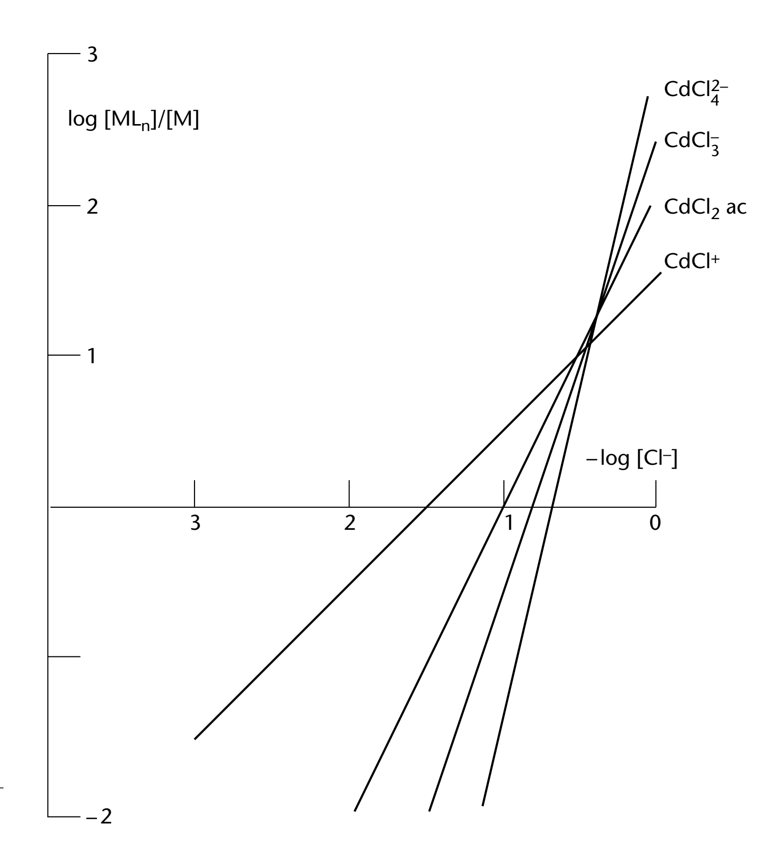


FIGURA 7.11 Diagrama logarítmico del sistema Cd^{2+}-Cl^- en medio ácido.

EJEMPLO ■ 7.14

Disponemos de una disolución que contiene Cd^{2+} ($C_{Cd} = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}) e ion Cl^- a pH = 1. Con un electrodo medimos la concentración de ion Cl^-, que resultó ser $10^{-0,5}$ mol · dm^{-3}.

a. ¿Qué especies dominarán en esta disolución?

b. ¿Cuáles serán sus concentraciones?

c. Calcular el grado de formación de los distintos complejos.

Para resolver este ejercicio, haremos las siguientes consideraciones.

a. *Determinación de la composición.* Para determinar la composición de la disolución problema, haremos lo siguiente.

i. Posición de equilibrio. Esta posición nos la indica la medida del electrodo. Es decir, pCl = 0,5.

ii. Cálculo de las concentraciones. Si ahora nos colocamos en el punto de abscisas pCl = 0,5 del diagrama de la Fig. 7.11, tendremos

$$\log \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = 1,1 \qquad \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = 10^{1,1}$$

$$\log \frac{[CdCl_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 1,1 \qquad \frac{[CdCl_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 10^{1,1}$$

$$\log \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 0,8 \qquad \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 10^{0,8}$$

$$\log \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 0,6 \qquad \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{0,6}$$

Ahora, para calcular el término $[Cd^{2+}]$, haremos las siguientes operaciones

$$[Cd^{2+}] = \frac{10^{-2}}{1 + 10^{1,1} + 10^{1,1} + 10^{0,8} + 10^{0,6}} = 2,7 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Y, a partir de este valor, las concentraciones de las distintas especies serán

$$[CdCl^{+}] = [Cd^{2+}] \times 10^{1,1} = 3,4 \cdot 10^{-3}$$
$$[CdCl_2\ ac] = [Cd^{2+}] \times 10^{1,1} = 3,4 \cdot 10^{-3}$$
$$[CdCl_3^{-}] = [Cd^{2+}] \times 10^{0,8} = 1,7 \cdot 10^{-3}$$
$$[CdCl_4^{2-}] = [Cd^{2+}] \times 10^{0,6} = 1,1 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

b. *Grado de formación de las distintas especies*. Para determinar esta magnitud, utilizaremos la ec. (7.15), que en nuestro caso podrá desarrollarse como sigue

$$100 \times \alpha_{Cd^{2+}} = \frac{[Cd^{2+}]}{C_{Cd}} \times 100 = \frac{2,7 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} \times 100 = 2,7\%$$
$$100 \times \alpha_{CdCl^{+}} = \frac{[CdCl^{+}]}{C_{Cd}} \times 100 = \frac{3,4 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \times 100 = 34\%$$
$$100 \times \alpha_{CdCl_2\ ac} = \frac{[CdCl_2\ ac]}{C_{Cd}} \times 100 = \frac{3,4 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \times 100 = 34\%$$
$$100 \times \alpha_{CdCl_3^{-}} = \frac{[CdCl_3^{-}]}{C_{Cd}} \times 100 = \frac{1,7 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \times 100 = 17\%$$
$$100 \times \alpha_{CdCl_4^{2-}} = \frac{[CdCl_4^{2-}]}{C_{Cd}} \times 100 = \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \times 100 = 11\%$$

Estos resultados nos indican que todas las especies son significativas aunque las mayoritarias son $CdCl^{+}$ y $CdCl_2$ ac que representan más de la mitad del Cd total disuelto.

A partir de este punto desarrollaremos algunos cálculos de concentración haciendo variar las relaciones $C_{ligando}/C_{metal}$.

Caso 1. $C_{Cl} = 100\ C_{Cd}$

EJEMPLO ■ 7.15

Se prepara una disolución que contiene 10^{-2} mol · dm^{-3} de ion Cd^{2+} y se le añade NaCl y HCl. De forma que cuando se alcanza el equilibrio, pH = 1. Determinar la composición de la mezcla cuando C_{Cl} = 1,0 mol · dm^{-3}.

Para resolver este problema, haremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio*. Puesto que en este sistema se cumple que C_{Cl} = 100 C_{Cd}, podremos combinar las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$100([Cd^{2+}] + [CdCl^{+}] + [CdCl_2\ ac] + [CdCl_3^{-}] + [CdCl_4^{2-}])$$
$$= [Cl^{-}] + [CdCl^{+}] + 2\ [CdCl_2\ ac] + 3\ [CdCl_3^{-}] + 4\ [CdCl_4^{2-}]$$

Y, haciendo las operaciones oportunas, tendremos

$$100\ [Cd^{2+}] + 99\ [CdCl^{+}] + 98\ [CdCl_2\ ac] + 97\ [CdCl_3^{-}] +$$
$$+ 96\ [CdCl_4^{2-}] = [Cl^{-}]$$

Y, teniendo en cuenta la expresión de C_{Cd},

$$4\ [Cd^{2+}] + 3\ [CdCl^{+}] + 2\ [CdCl_2\ ac] + [CdCl_3^{-}] + 96\ C_{Cd} = [Cl^{-}]$$

Ahora bien, el diagrama nos indica que en la zona de mayor concentración de ion Cl^- el término 96 C_{Cd} será mayor que la suma de concentraciones, 4 $[Cd^{2+}]$ + 3 $[CdCl^+]$ + 2 $[CdCl_2\ ac]$ + $[CdCl_3^-]$ y, entonces, la expresión anterior se transformará en

$$[Cl^{-}] = 96\ C_{Cd} = 0{,}96\ mol \cdot dm^{-3}$$

y $$pCl \approx 0$$

b. *Cálculo de las concentraciones*. Nos encontraremos en el diagrama en el punto de abscisa pCl = 0, donde podremos leer los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[CdCl^{+}]}{[Cd^{2+}]} = 1{,}6 \qquad \frac{[CdCl^{+}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{1,6}$$
$$\log \frac{[CdCl_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 2{,}1 \qquad \frac{[CdCl_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 10^{2,1}$$
$$\log \frac{[CdCl_3^{-}]}{[Cd^{2+}]} = 2{,}3 \qquad \frac{[CdCl_3^{-}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{2,3}$$
$$\log \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 2{,}6 \qquad \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{2,6}$$

En estas condiciones, el término $[Cd^{2+}]$ se calculará mediante la siguiente expresión

$$[Cd^{2+}] = \frac{10^{-2}}{1 + 10^{1,6} + 10^{2,1} + 10^{2,3} + 10^{2,6}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Las concentraciones de las distintas especies se calcularán como sigue

$$[CdCl^{+}] = [Cd^{2+}] \times 10^{1,6} = 5{,}2 \cdot 10^{-4}$$
$$[CdCl_2\ ac] = [Cd^{2+}] \times 10^{2,1} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$$
$$[CdCl_3^{-}] = [Cd^{2+}] \times 10^{2,3} = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$$
$$[CdCl_4^{2-}] = [Cd^{2+}] \times 10^{2,6} = 5{,}2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

A partir de ahora, comprobaremos si con estos valores se cumplen las condiciones que nos indican las ecuaciones del balance de masas. Para ello, podremos escribir las siguientes expresiones

$C_{Cd, calc} = 1{,}3 \cdot 10^{-5} + 5{,}2 \cdot 10^{-4} + 1{,}6 \cdot 10^{-3} + 2{,}6 \cdot 10^{-3} + 5{,}2 \cdot 10^{-3} = 9{,}9 \cdot 10^{-3}$

$C_{Cl, calc} = 1 + 5{,}2 \cdot 10^{-4} + 2 \times 1{,}6 \cdot 10^{-3} + 3 \times 2{,}6 \cdot 10^{-3} + 4 \times 5{,}2 \cdot 10^{-3} = 1{,}021$

Estos valores nos indican que las ecuaciones del balance de masas se cumplen dentro de unos límites de error pequeños y por consiguiente consideramos que los resultados son aceptables.

Caso 3. $C_{Cl} = 2\ C_{Cd}$

EJEMPLO ■ 7.16

Disolvemos 1 mol · dm^{-3} de $CdCl_2$(s) en agua y le añadimos unas gotas de HNO_3 concentrado para que pH = 1. Calcular la composición de esta disolución.

Al disolver el compuesto sólido en agua, tendremos que C_{Cd} = 1 y C_{Cl} = 2,0 mol · dm^{-3} y tratamos de calcular las concentraciones de los distintos complejos. Para ello, haremos las siguientes consideraciones.

a. *Primera posición de equilibrio*. Como en este sistema se cumple que C_{Cl} = 2 C_{Cd}, podremos escribir las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$2\ [Cd^{2+}] + [CdCl^{+}] = [Cl^{-}] + [CdCl_3^{-}] + 2\ [CdCl_4^{2-}]$$

Ahora bien, lo único que podemos decir en este momento es que, siendo C_{Cl} = 2,0 molar, nos encontraremos en la zona de la izquierda del punto de abscisa pCl = –0,3. En estas condiciones, en el diagrama vemos que la línea Cd^{2+} está por debajo de la línea $CdCl^{+}$, en un amplio intervalo de pCl. Esto nos permite suponer que la concentración de la especie Cd^{2+} se puede considerar despreciable. Entonces, la expresión anterior se transformará en

$$[CdCl^{+}] = [Cl^{-}] + [CdCl_3^{-}] + 2\ [CdCl_4^{2-}]$$

Para resolver gráficamente esta ecuación, tenemos que pensar que la línea $CdCl^{+}$ representa uno de sus miembros y, en principio, estaremos en una zona del diagrama donde esta especie es significativa frente a las demás. Por otra parte, la ecuación anterior también nos indica que $[CdCl^{+}] > [CdCl_3^{-}]$ y, por consiguiente, nos debemos encontrar en una zona donde la línea $CdCl^{+}$ vaya por encima de la línea $CdCl_3^{-}$, es decir en un punto en el que el valor de la abscisa es menor que pCl = 0,5.

Así, en una primera aproximación, podríamos tomar pCl = 0,55 como abscisa del punto de equilibrio.

b. *Cálculo de las concentraciones*. En este punto del diagrama podemos considerar que la concentración de la especie $CdCl_4^{2-}$ es despreciable. Entonces, en el diagrama podremos leer los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = 1{,}05 \qquad \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = 10^{1{,}05}$$

$$\log \frac{[CdCl_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 1{,}0 \qquad \frac{[CdCl_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 10^{1{,}0}$$

$$\log \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 0{,}92 \qquad \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 10^{0{,}92}$$

En estas condiciones, la ecuación del balance de masas del metal podrá escribirse de la siguiente forma

$$[Cd^{2+}] = \frac{1}{1 + 10^{1{,}05} + 10^{1{,}0} + 10^{0{,}92}} = 3{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A partir de este valor, las concentraciones de las distintas especies se calcularán como sigue

$$[CdCl^+] = [Cd^{2+}] \times 10^{1{,}04} = 3{,}6 \cdot 10^{-1}$$
$$[CdCl_2\ ac] = [Cd^{2+}] \times 10^{1{,}0} = 3{,}3 \cdot 10^{-1}$$
$$[CdCl_3^-] = [Cd^{2+}] \times 10^{0{,}92} = 2{,}75 \cdot 10^{-1}$$

A partir de ahora, comprobaremos si con estos valores se cumplen las condiciones que nos indican las ecuaciones del balance de masas del ion Cl^-. Para ello, podremos escribir las siguientes expresiones

$$C_{Cl,\ calc} = 10^{-0{,}55} + 3{,}6 \cdot 10^{-1} + 2 \times 3{,}1 \cdot 10^{-1} + 3 \times 2{,}75 \cdot 10^{-1}$$
$$= 2{,}12\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Estos valores nos indican que el de $C_{Cl,\ calc}$ es ligeramente superior al de $C_{Cd,\ exp} = 2{,}0\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ y por consiguiente tendremos que hacer una nueva aproximación y buscar una nueva posición de equilibrio.

a. *Segunda posición de equilibrio*. Para ajustar un poco mejor esta posición, podemos pensar que las concentraciones obtenidas no serán muy diferentes de las reales. Por ello, podremos escribir la ecuación del balance de masas del ligando de la siguiente forma

$$[Cl^-] = C_{Cl} - (3{,}6 \cdot 10^{-1} + 2 \times 3{,}3 \cdot 10^{-1} + 3 \times 2{,}75 \cdot 10^{-1}) =$$
$$= 0{,}16\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

y

$$pCl \approx 0{,}70$$

b. *Cálculo de las concentraciones*. Para obtener las concentraciones de las distintas especies en esta nueva posición de equilibrio, volvemos al diagrama logarítmico y leemos los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = 0{,}9 \qquad \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = 10^{0{,}9}$$

$$\log \frac{[CdCl_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 0{,}7 \qquad \frac{[CdCl_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 10^{0{,}7}$$

$$\log \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 0{,}4 \qquad \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 10^{0{,}4}$$

En estas condiciones, la ecuación del balance de masas del metal podrá escribirse de la siguiente forma

$$[Cd^{2+}] = \frac{1}{1 + 10^{0,9} + 10^{0,7} + 10^{0,4}} = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A partir de este valor, las concentraciones de las distintas especies se calcularán como sigue

$$\begin{aligned} [CdCl^+] &= [Cd^{2+}] \times 10^{0,9} = 4,79 \cdot 10^{-1} \\ [CdCl_2 \text{ ac}] &= [Cd^{2+}] \times 10^{0,7} = 3,02 \cdot 10^{-1} \\ [CdCl_3^-] &= [Cd^{2+}] \times 10^{0,4} = 1,51 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

Comprobaremos ahora el cumplimiento de la ecuación del balance de masas del átomo de Cl. Entonces, tendremos

$$\begin{aligned} C_{Cl,\, calc} &= 0,199 + (4,79 \cdot 10^{-1} + 2 \times 3,02 \cdot 10^{-1} + 3 \times 1,51 \cdot 10^{-1}) \\ &= 1,73 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

Este valor de $C_{Cd,\, calc}$ es mucho menor que $C_{Cd,\, exp} = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ lo que nos obliga a hacer una nueva aproximación.

a. *Tercera posición de equilibrio*. De los cálculos desarrollados hasta ahora puede concluirse que la posición de equilibrio se tiene que encontrar dentro del siguiente intervalo, 0,70 < pCl > 0,55. Por ello, probaremos como posición intermedia el valor de abscisa pCl = 0,60.

b. *Cálculo de las concentraciones*. Para obtener las concentraciones de las distintas especies en esta nueva posición de equilibrio, volvemos al diagrama logarítmico y leemos los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = 1,0 \qquad \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = 10^{1,0}$$

$$\log \frac{[CdCl_2 \text{ ac}]}{[Cd^{2+}]} = 0,9 \qquad \frac{[CdCl_2 \text{ ac}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{0,9}$$

$$\log \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 0,5 \qquad \frac{[CdCl_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 10^{0,5}$$

$$\log \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 0,3 \qquad \frac{[CdCl_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{0,3}$$

En estas condiciones, la ecuación del balance de masas del metal podrá escribirse de la siguiente forma

$$[Cd^{2+}] = \frac{1}{1 + 10^{1,0} + 10^{0,9} + 10^{0,5} + 10^{0,3}} = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A partir de este valor, las concentraciones de las distintas especies se calcularán como sigue

$$[CdCl^+] = [Cd^{2+}] \times 10^{1,0} = 4,1 \cdot 10^{-1}$$
$$[CdCl_2\ ac] = [Cd^{2+}] \times 10^{0,9} = 3,2 \cdot 10^{-1}$$
$$[CdCl_3^-] = [Cd^{2+}] \times 10^{0,5} = 1,3 \cdot 10^{-1}$$
$$[CdCl_4^{2-}] = [Cd^{2+}] \times 10^{0,3} = 8,2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Comprobaremos ahora el cumplimiento de la ecuación del balance de masas del átomo de Cl. Entonces, tendremos

$$C_{Cl,\ calc} = 0,25 + 4,17 \cdot 10^{-1} + 2 \times 3,2 \cdot 10^{-1} + 3 \times 1,3 \cdot 10^{-1} + 4 \times 8,2 \cdot 10^{-2}$$
$$= 2,02\ mol \cdot dm^{-3}$$

Este valor de $C_{Cd,\ calc}$ se puede considerar prácticamente igual al valor original, $C_{Cd,\ exp} = 2,0\ mol \cdot dm^{-3}$ y, por consiguiente, podremos decir que el conjunto de valores de concentración descrito se puede considerar una buena descripción del problema.

Caso 3. $C_{Cl} = C_{Cd}$

EJEMPLO ■ 7.17

Tenemos una disolución que contiene $C_{Hg} = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$ de ion Cd^{2+} y $C_{Cl} = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$ de ion Cl^- a pH = 1. Determinar las concentraciones de todas las especies complejas.

Para resolver este problema utilizaremos el diagrama logarítmico de la Fig. 7.11 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Primera posición de equilibrio*. Para determinar la posición de equilibrio, partimos de las ecuaciones del balance de masas teniendo en cuenta que $C_{Cl} = C_{Hg}$. Entonces, tendremos

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2\ ac] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}]$$
$$= C_{Cl} = [Cl^-] + [CdCl^+] + 2\ [CdCl_2\ ac] + 3\ [CdCl_3^-] + 4\ [CdCl_4^{2-}]$$

Y, simplificando,

$$[Cd^{2+}] = [Cl^-] + [CdCl_2\ ac] + 2\ [CdCl_3^-] + 3\ [CdCl_4^{2-}]$$

Ahora bien, en esta ecuación figura como primer miembro la concentración de la especie Cd^{2+}. Esto significa que, en principio, nos encontraremos en la zona de predominio de esa especie. Entonces, podremos suponer que las concentraciones de las especies $CdCl_2$ ac, $CdCl_3^-$ y $CdCl_4^{2-}$ son despreciables y escribir la expresión anterior de la siguiente forma

$$[Cd^{2+}] = [Cl^-]$$

Finalmente, para determinar el valor del término $[Cl^-]$ a partir de esa igualdad, podremos escribir la siguiente relación

$$ß_1 = 10^{1,6} = \frac{[CdCl^+]}{[Cl^-]^2}$$

ya que suponemos que $[CdCl^+] = C_{Cd}$ y si tomamos logaritmos, tendremos

$$2 \log [Cl^-] = -1{,}6 + \log C_{Cd} = -3{,}6$$

y

$$\log [Cl^-] = -1{,}8$$

Como el valor de la concentración libre en el equilibrio $[Cl^-]$ es mayor que la concentración inicial C_{Cl}, podremos decir inmediatamente que nuestra aproximación no es buena y tenemos que buscar una nueva posición de equilibrio.

b. *Segunda posición de equilibrio*. Si consideramos que la hipótesis $[CdCl^+] = C_{Cd}$ no es del todo correcta, podríamos escribir la ecuación del balance de masas de la siguiente forma

$$[CdCl^+] = C_{Cd} - [Cd^{2+}] = C_{Cd} - [Cl^-]$$

Y, aplicándola a la expresión de $ß_1$, tendremos

$$ß_1 = 10^{1,6} = \frac{C_{Cd} - [Cl^-]}{[Cl^-]^2}$$

Resolviendo ahora esta ecuación, tendremos

$$[Cl^-] = 7{,}6 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3} \qquad y \qquad pCl = -2{,}12$$

c. *Cálculo de las concentraciones*. Si ahora leemos en el diagrama los valores de las distintas ordenadas en el punto de abscisa pCl = –2,12, tendremos

$$\log \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = -0{,}41 \qquad \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]} = 10^{-0,41}$$

A partir de estos valores, la concentración libre de ion Cd^{2+}, podrá calcularse de la siguiente forma

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cd}}{1 + 10^{-0,41}} = 7{,}2 \cdot 10^{-3}$$

y, a partir de este valor, las concentraciones de las distintas especies serán

$$[CdCl^+] = [Cd^{2+}] \times 10^{-0,41} = 2{,}8 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Para saber si esta aproximación es aceptable, comprobaremos el cumplimiento de la ecuación del balance de masas del metal y del ligando. Entonces, podremos escribir lo siguiente

$$C_{Cd,\ calc} = 7{,}2 \cdot 10^{-3} + 2{,}8 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3} = C_{Cd,\ exp}$$
$$C_{Cl,\ calc} = 7{,}6 \cdot 10^{-3} + 2{,}8 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-2} \approx C_{Cl,\ exp}$$

Como vemos, cuando $\log [Cl^-] = -2{,}12$, la composición de la disolución calculada conduce a unos valores de las concentraciones totales de iones Hg^{2+} y Cl^- que son prácticamente idénticos a los valores originales ($C_{Hg,\ exp}$ y $C_{Cl,\ exp}$). Por ello, podemos decir que la composición propuesta se puede considerar, en principio, aceptable y que, dentro de los límites del método, representa una buena descripción del sistema.

El estudio de las reacciones de complejación en las que participan especies protolíticas como ligandos es algo más complicado y requiere razonamientos adicionales.

Así, primeramente tenemos que considerar que los ligandos se comportan como bases débiles, que pueden protonarse dependiendo de la acidez del medio. Si ocurre esto, el ligando no permanecerá totalmente disociado en todo el intervalo de pH y no podrá participar al 100% en las reacciones de complejación con el metal.

Por otra parte, de los estudios del capítulo de solubilidad, sabemos que en una disolución de un ion metálico en agua se pueden formar hidróxidos metálicos sólidos del tipo $M(OH)_s(s)$, cuando la disolución no es muy ácida.

Estos condicionamientos del sistema nos hace pensar que a la hora de diseñar un modelo de estudio de las reacciones de complejación con ligandos protolíticos, que se pueda aproximar a lo que ocurriría en la realidad, tendremos que buscar unas condiciones experimentales que potencien el desarrollo de las reacciones metal-ligando y, al mismo tiempo, inhiban las reacciones de formación de los hidróxidos metálicos sólidos.

7.15.1 Planteamiento general

Para estudiar la evolución de las reacciones de complejación con ligandos protolíticos podemos hacer las siguientes consideraciones. Partimos de las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} M + nL &= ML_n & ß_n \\ L + H^+ &= HL\ ac & ß_{a1} \\ M + s\ OH^- &= M(OH)_s & ß_{so} \end{aligned} \qquad (7.34)$$

En este contexto, la primera reacción representa el proceso de complejación metal-ligando, la segunda, la de protonación del ligando y la tercera corresponde a la formación del hidróxido metálico sólido. Así, podremos establecer las siguientes relaciones

Especies en el sistema $\quad M, L, ML_n, HL\ ac, M(OH)_s(s)$

Balance de masas
$$C_M = [M] + \Sigma [ML_n] + \frac{n_{M(OH)_s(s)}}{V_{tot}} \qquad (7.35)$$
$$C_L = [L] + [HL\ ac] + \Sigma\ n\,[ML_n]$$

Constantes de equilibrio
$$ß_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$
$$ß_{a1} = \frac{[HL\ ac]}{[L][H^+]}$$
$$ß_{so} = \frac{\{M(OH)_s\}}{[M][OH^-]^s}$$

donde $\frac{n_{M(OH)_s(s)}}{V_{tot}}$ representa el número de moles de compuesto sólido por litro de disolución.

A la hora de estudiar cualitativamente el desplazamiento conjunto de reacciones en (7.34), consideraremos primeramente la ecuación del balance de masas del metal. Entonces, podemos pensar, de una forma general, que, si se forman especies complejas, la concentración libre del ion M en el equilibrio será pequeña y el metal estará repartido entre las especies ML_n y M(OH)(s). Por ello, si facilitamos la formación de la especie ML_n añadiendo una cantidad moderada o alta de ligando, el compuesto sólido tenderá a desaparecer.

Por otra parte, si tenemos en cuenta la expresión de C_L en la ec. (7.35) podremos ver que para que la concentración de la especie HL ac sea despreciable el pH de la disolución debe corresponder a la zona de máxima disociación del protolito HL ac, que se encuentra siempre cuando $pH > pK_a$.

Es decir, para lograr disoluciones homogéneas en las que sólo tengan lugar reacciones de complejación, se deben encontrar unas condiciones específicas que consisten, fundamentalmente, en trabajar en zonas de pH neutro o básico y, además, con una concentración moderada o alta de ligando complejante.

En caso contrario, cuando la concentración de ligando es baja, vemos, a partir de las ecuaciones del balance de masas del metal, ec. (7.35), que la concentración de ML_n será pequeña y, si la acidez del medio no es alta, predominará la forma $M(OH)_s(s)$ y el equilibrio será heterogéneo.

Desde esta perspectiva, nos parece conveniente dividir el estudio de las reacciones de complejación con ligandos protolíticos en dos apartados diferentes. Primero trataremos aquellos sistemas en los que la concentración de ligando es alta y producen exclusivamente reacciones de complejación.

En un segundo bloque, al final del capítulo, estudiaremos sistemas en los que existe una cantidad pequeña de ligando complejante. Estos sistemas se caracterizan por la presencia del compuesto $M(OH)_s(s)$ y se constituyen como equilibrios de solubilidad en los que existe un compuesto sólido en presencia de las especies complejas.

7.15.2 Búsqueda de las condiciones óptimas de trabajo

Como ya hemos dicho, para estudiar equilibrios de complejación en fase líquida tenemos que disponer de disoluciones que contengan una determinada cantidad de ligando que impida de forma clara la formación de compuestos sólidos.

Ahora bien, los límites donde las disoluciones son homogéneas no son únicos, sino que varían con el tipo de sistema y las condiciones de trabajo. Así, en las reacciones de complejación que son muy fuertes, como en el caso de los complejos metal-cianuro, una cantidad pequeña de ligando evita la presencia del compuesto sólido.

Por el contrario, si el compuesto sólido tiene un valor del producto de solubilidad muy bajo o cuando las reacciones de complejación no son muy fuertes, será difícil hacer desaparecer el precipitado y tendremos que trabajar con una concentración alta del ligando L para encontrar la zona homogénea.

En ese sentido, consideraremos como zona homogénea de cualquier sistema el intervalo de concentración de ligando donde no existe sólido y sólo se producen las reacciones de complejación.

Desde esta perspectiva, para delimitar dicha zona, construiremos primeramente el diagrama logarítmico que contendrá las líneas que representan los complejos ML_n y, además, la línea que corresponde al compuesto sólido, $M(OH)_s(s)$, (Figs. 7.12a y b).

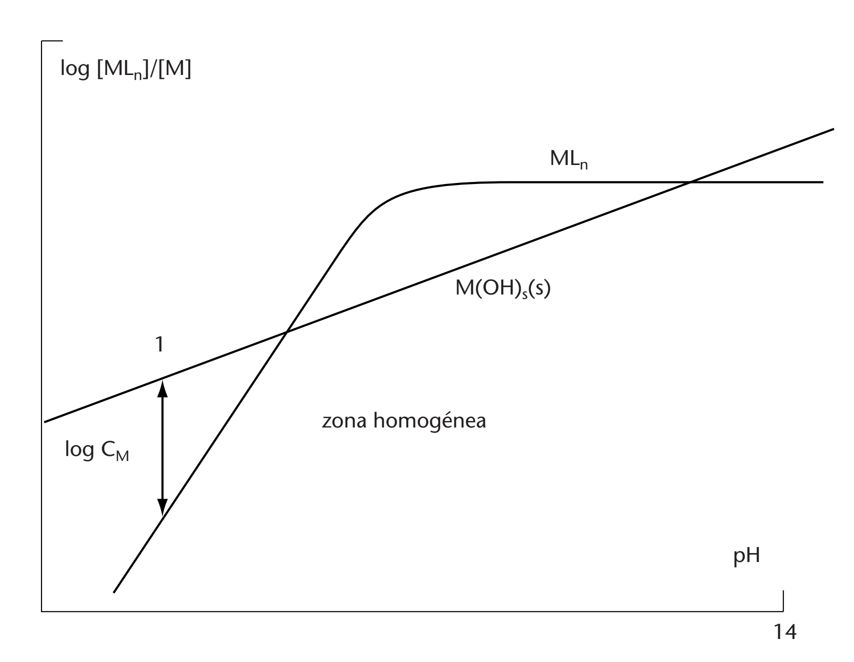


FIGURA 7.12a Diagrama para el estudio de la delimitación de la zona homogénea en un sistema en función del pH.

Zona homogénea. Si quisiéramos encontrar una zona sin especies sólidas, tenemos que elegir un valor de la concentración total del ligando que nos indique que la presencia de la especie $M(OH)_s(s)$ será insignificante. Como primera aproximación podríamos pensar que, en el momento que todo el metal se encuentre formando el complejo ML_n se cumplirá lo siguiente

$$[ML_n] = C_M \quad (7.36)$$

Si ahora buscamos el valor de la expresión log $[ML_n]/\{M(OH)_s(s)\}$, y le aplicamos esta condición, tendremos

$$\log \frac{[ML_n]}{\{M(OH)_s(s)\}} = \log C_M$$

Y, si dividimos por la concentración de la especie de referencia [M], llegaremos a la siguiente expresión

$$\log \frac{[ML_n]}{[M]} - \log \frac{\{M(OH)_s(s)\}}{[M]} = \log C_M \quad (7.37)$$

en la cual log $[ML_n]/[M]$ representa la línea del complejo ML_n y log $(\{M(OH)_s(s)\}/[M])$ es la línea que corresponde al compuesto sólido.

Esta ecuación nos indica que para determinar la zona homogénea de cualquier diagrama logarítmico nos tenemos que situar en la zona de la derecha del punto donde se cumpla que la diferencia de ordenada entre la línea del sólido y la del complejo es menor que log C_M, el logaritmo de la concentración total del metal.

Para ilustrar estas ideas hemos construido los diagramas de las Figs. 7.12a y b, que nos proporcionan modelos sencillos de los tipos de sistemas que estudiaremos a continuación.

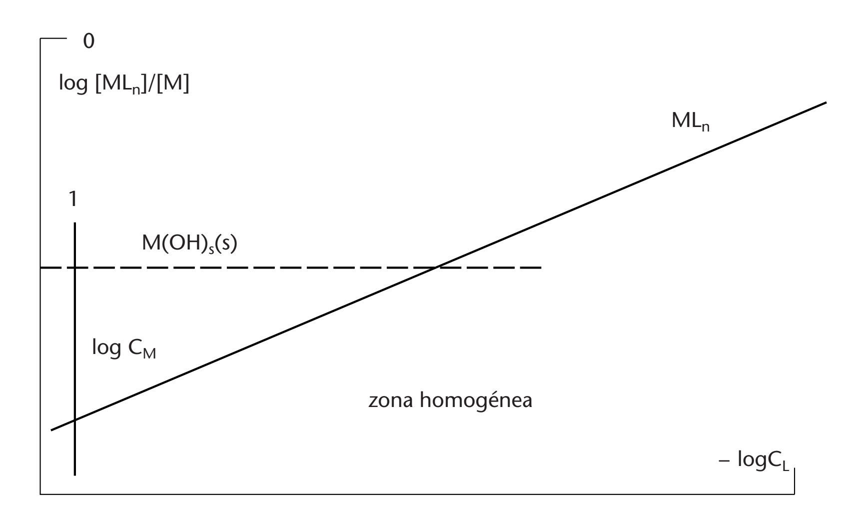


FIGURA 7.12b Diagrama logarítmico para la determinación de la zona homogénea en sistemas que se mantienen a pH constante.

Así, en la Fig. 7.12a, representamos log $[ML_n]/[M]$ frente al pH manteniendo constante la concentración total del ligando C_L, donde vemos que, si $C_M = 10^{-3}$ mol · dm^{-3}, la condición (7.37) se cumple en el punto 1. Entonces, la zona homogénea abarcará un intervalo de pH que se inicia en el punto 1 y llega hasta pH = 14.

En la Fig. 7.12b hemos representado log $[ML_n]/[M]$ en función del logaritmo de la concentración libre de ligando manteniendo el pH constante. Así, la ec. (7.35) nos indica que la línea del compuesto sólido será una paralela al eje de pL y, en estas condiciones, podemos ver que la condición (7.37) se cumple en el punto 1. Entonces, la zona homogénea se extenderá desde este punto hacia la zona de mayor concentración de ligando.

Este criterio es en muchos casos aproximado, ya que no siempre predomina una sola especie en el punto en que se produce la disolución del precipitado. Pero, de todas formas, nos sirve de guía para determinar de forma aproximada la zona donde predomina el compuesto sólido y la que corresponde exclusivamente a las reacciones de complejación.

7.16 ■ Cálculo de equilibrios

A partir de ahora realizaremos una serie de cálculos con sistema interesantes. El objetivo fundamental es determinar las concentraciones de las especies complejas en mezclas de disoluciones que contienen iones metálicos y ligandos de uso frecuente en los laboratorios, en condiciones experimentales diversas.

Para plantear este estudio, recordaremos los razonamientos anteriores que nos indicaban que los desplazamientos de las reacciones de complejación en la ec. (7.34) dependen tanto de la concentración total del ligando como del pH del medio. Entonces, podremos dividir el trabajo en dos partes diferentes.

En la primera, estudiaremos la evolución de una serie de reacciones de complejación en función del pH manteniendo constante la concentración total de ligando complejante. Dedicaremos la segunda parte a estudiar reacciones de complejación en función de la concentración total del ligando manteniendo constante el valor del pH. Finalmente, haremos una incursión

en el estudio de las reacciones de complejación con ligando polipróticos, tomando como modelo algunas reacciones de complejación del ligando EDTA.

7.17 ■ Reacciones de complejación en función del pH

Para estudiar la evolución de las reacciones de complejación en función de la acidez del medio, podemos considerar que tiene lugar el conjunto de reacciones descritas en la ec. (7.34). Entonces, podremos hacer las siguientes consideraciones

1. *Reacciones de complejación*. Si consideramos exclusivamente las reacciones de formación de complejos, podremos escribir las ecuaciones del balance de masas en la ec. (7.35) de la siguiente forma

$$\begin{aligned} C_M &= [M] + \sum [ML_n] \\ C_L &= [L] + [HL\ ac] + \sum n\ [ML_n] \end{aligned} \qquad (7.38)$$

A partir de esta última ecuación podremos obtener la siguiente expresión

$$C_L - \sum n\ [ML_n] = [L]\left(1 + \frac{[HL\ ac]}{[L]}\right) = [L](1 + ß_{a1}[H^+]) \qquad (7.39)$$

Ahora bien, como $C_L > C_M$, podemos considerar que $C_L > \Sigma\ [ML_n]$ y hacer la siguiente aproximación: $C_L - \Sigma\, n\, [ML_n] = C_L$. Entonces, la ec. (7.39) tomará la siguiente forma

$$C_L = [L]\left(1 + \frac{[HL\ ac]}{[L]}\right) = [L](1 + ß_{a1}[H^+])$$

y, despejando el término [L], tendremos

$$[L] = \frac{C_L}{1 + ß_{a1}[H^+]} \qquad (7.40)$$

Si ahora sustituimos en la expresión de $ß_n$ de la ec. (7.35), tendremos

$$ß_n = \frac{[ML_n]}{[M]\left(\frac{C_L}{1 + ß_{a1}[H^+]}\right)^n}$$

y, tomando logaritmos y ordenando, llegamos a la siguiente expresión

$$\log \frac{[ML_n]}{[M_{ref}]} = \log\ ß_n + n\ \log\left(\frac{C_L}{1 + ß_{a1}[H^+]}\right)$$

Finalmente, ordenando, obtendremos la siguiente expresión

$$\log \frac{[ML_n]}{[M_{ref}]} = \log\ ß_n + n\ \log\ C_L - n\ \log\ (1 + ß_{a1}[H^+]) \qquad (7.41)$$

Ahora bien, como el término C_L es constante, podremos decir que existe una relación lineal entre log $[ML_n]/[M]$ y el pH del medio.

2. *Diagrama logarítmico*. Para obtener las ecuaciones que nos permitan dibujar las líneas de los complejos de cualquier sistema, elegiremos el ion M como especie de referencia y dividiremos en intervalo de pH en torno al valor de $p\beta_{a1}$ del par del ligando de la siguiente forma.

a. $pH \geq p\beta_{a1} + 1$. En esta zona, podemos suponer que predomina la especie L y el término $(1 + \beta_{a1} [H^+]) = 1$. Entonces, la ec. (7.41) se transformará en

$$\log \frac{[ML_n]}{[M_{ref}]} = \log \beta_n + n \log C_L = \text{const.} \qquad (7.42)$$

Es decir, en la zona de pH estudiada, la línea que representa la especie ML_n es una recta paralela al eje de pH cuya ordenada depende de la constante de formación correspondiente y la concentración total del ligando (Figs. 7.13 y 7.14).

b. $pH \leq p\beta_{a1} - 1$. En esta zona predominará la especie HL ac por lo que el término $(1 + \beta_{a1} [H^+])$ es aproximadamente igual a $\beta_{a1} [H^+]$. Entonces, la ec. (7.41) se transformará en

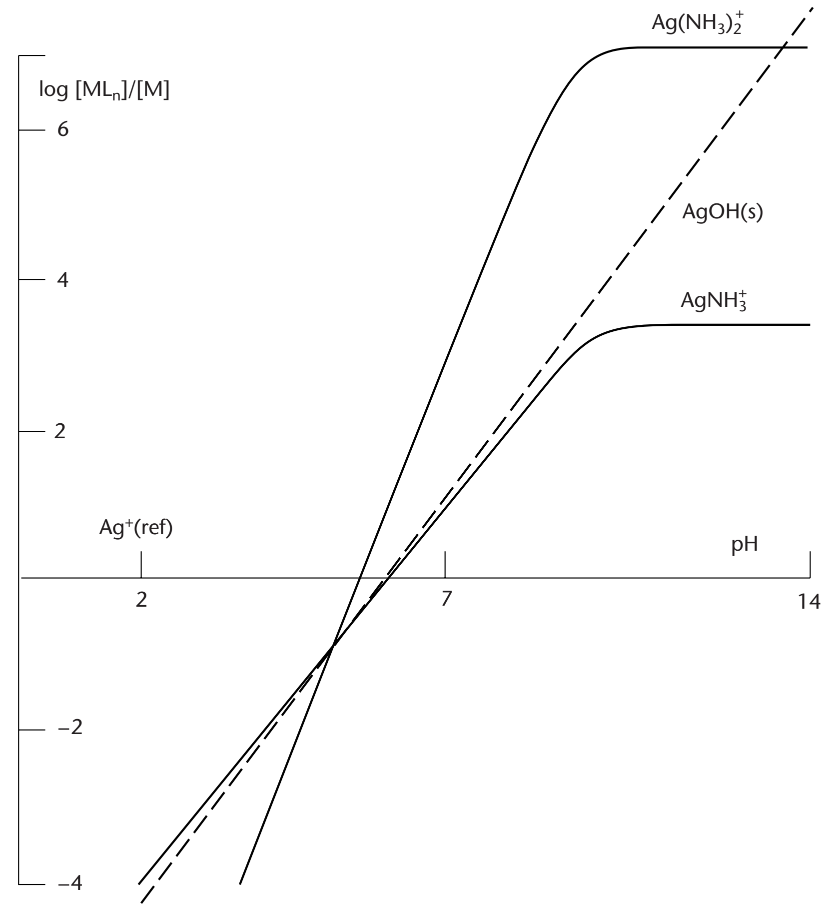


FIGURA 7.13 Diagrama logarítmico del sistema Ag^+-NH_3 en función del pH.

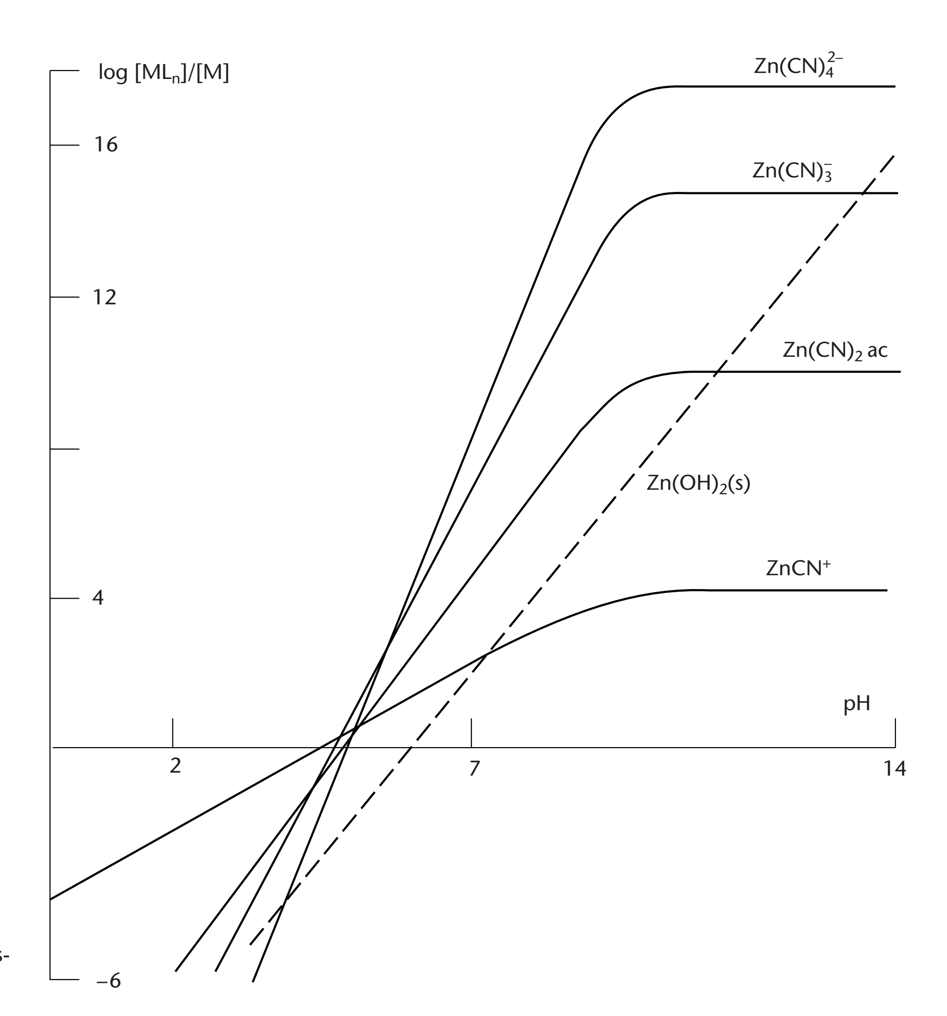


FIGURA 7.14 Diagrama logarítmico del sistema Zn^{2+}-CN^- en función del pH.

$$\log \frac{[ML_n]}{[M_{ref}]} = \log ß_n + n \log C_L - n \log ß_{a1} + n \text{ pH} \tag{7.43}$$

Ahora bien, como $ß_n$ y C_L son constantes, podemos ver que las líneas que representan las distintas especies son rectas de pendiente +n.

A partir de este momento, las ecs. (7.42) y (7.43) nos ayudarán a obtener las líneas del diagrama que representan los complejos formados en cualquier sistema.

3. *Formación del compuesto sólido*. Para obtener la ecuación de la línea que representa el compuesto sólido, tendremos en cuenta la expresión de $ß_{so}$ en la ec. (7.35). Entonces, podremos escribir las siguientes ecuaciones

Línea $M(OH)_s(s)$

$$\log \frac{\{M(OH)_s(s)\}}{[M^{n+}]} = \log ß_{so} + s \log [OH^-] \tag{7.44}$$

$$= \log ß_{so} + s \log K_w + s \text{ pH}$$

Reemplazando por los valores de las constantes $ß_{so}$ y K_w obtendremos la ecuación que representa la especie $M(OH)_s$, que ha sido dibujada como una línea de puntos en los diagramas de las Figs. 7.13 y 7.14.

Ahora desarrollaremos una serie de cálculos típicos utilizando primeramente ligandos complejantes que sean protolitos monopróticos, como CN^-, NH_3, etc. En estos ejemplos estudiaremos principalmente la evolución de las reacciones al ir variando la acidez del medio.

7.18.1 Sistema Ag^+-NH_3

Para estudiar este sistema, tenemos que considerar que tienen lugar las siguientes reacciones

$$Ag^+ + NH_3 = AgNH_3^+ \qquad \log ß_1 = 3{,}4$$

$$Ag^+ + 2\ NH_3 = Ag(NH_3)_2^+ \qquad \log ß_2 = 7{,}4$$

$$Ag^+ + OH^- = AgOH(s) \qquad \log ß_{so} = 7{,}7$$

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+ \qquad \log ß_{a1} = 9{,}3$$

1. *Diagrama logarítmico*. El diagrama contendrá las líneas que representan las especies complejas $Ag(NH_3)_n^+$ y, además, la línea AgOH(s) (Fig. 7.13).

2. *Reacciones de complejación*. Tomamos como referencia la especie Ag^+. Ahora bien, como hemos supuesto que siempre nos encontraremos en una situación en la que se cumple $C_L = 1{,}0 > C_M = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$, podremos aplicar la ec. (7.41). Entonces, sustituyendo por los valores de las constantes y por los datos del problema obtendremos las siguientes ecuaciones.

Línea $AgNH_3^+$. Para obtener la ecuación de esta línea, consideraremos las ecs. (7.42) y (7.43), con n = 1. Entonces, tendremos

a. pH ≥ 10,3 $$\log \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]} = \log ß_1 - \log C_{NH_3} = 3{,}4$$

b. pH ≤ 8,3 $$\log \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]} = \log ß_1 - \log C_{NH_3} - \log ß_{a1} + pH$$

$$= -\ 5{,}9 + pH$$

Línea $Ag(NH_3)_2^+$. Considerando las ecs. (7.42) y (7.43), con n = 2, llegaremos fácilmente a las siguientes expresiones

a. pH ≥ 10,3 $$\log \frac{Ag(NH_3)_2^+}{[Ag^+]} = \log ß_2 - 2\ \log C_{NH_3} = 7{,}2$$

b. pH ≤ 8,3 $$\log \frac{Ag(NH_3)_2^+}{[Ag^+]} = \log ß_2 - 2\ \log C_{NH_3} - 2\ \log ß_{a1} + 2\ pH$$

$$= -\ 11{,}4 + 2\ pH$$

3. *Formación del compuesto AgOH(s)*. Para obtener la ecuación de esta línea, partimos de la expresión (7.44) y sustituimos $ß_{so}$ por su valor. Entonces, tendremos

$$\log \frac{\{AgOH(s)\}}{[Ag^+]} = \log ß_{so} - 14 + pH = -6{,}3 + pH$$

Esta línea completa el diagrama logarítmico del sistema, que se muestra en la Fig. 7.13.

4. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos indica que en la zona de pH < 5 predomina la especie de referencia Ag^+ mientras que las concentraciones de las especies complejas son bajas. A medida que sube el pH se ve la ascensión progresiva de las líneas que representan los complejos que corren juntas entre pH 5 y 7. Y a partir de pH ≈ 7,5, predomina especialmente el ion complejo $Ag(NH_3)_2^+$.

La línea del compuesto AgOH(s) está siempre por debajo de la de las especies metálicas. Por ello, si consideramos que $C_{Ag} = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}, la condición 7.37 nos indicará

$$\log \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]} - \log \frac{\{AgOH(s)\}}{[Ag^+]} = -2$$

Esta condición no se cumple en ninguna de las zonas del diagrama y, por ello, podremos decir que la disolución será totalmente homogénea desde pH = 0 a 14.

Estos resultados eran previsibles de antemano ya que, al ser el ligando protolítico, a medida que aumenta el pH existirá en disolución una cantidad mayor de la especie L, por lo que la cantidad de ligando complejante disponible para reaccionar con el ion metálico es cada vez mayor y las reacciones de formación de complejos estarán favorecidas.

EJEMPLO ■ 7.18

Se añade NH_3 a una disolución que contiene ion Ag^+ en medio ácido. De esta forma, cuando se alcance el equilibrio las concentraciones totales de Ag^+ y NH_3 serán, respectivamente, $C_{Ag} = 10^{-2}$, $C_{NH_3} = 1{,}0$ mol · dm^{-3}. Con un electrodo se determina que el pH de la muestra era 8,2. Calcular la composición de esta disolución.

Para determinar las concentraciones de las distintas especies de esta disolución, tendremos en cuenta la Fig. 7.13 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio*. Esta posición queda determinada por la medida del electrodo que nos permite saber que pH = 8,2.

b. *Cálculo de las concentraciones*. Cuando pH = 8,2, el diagrama nos proporciona los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]} = 2{,}2 \quad \text{y} \quad \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]} = 10^{2{,}2}$$

$$\log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} = 4{,}7 \quad \text{y} \quad \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} = 10^{4{,}7}$$

A partir de estos valores, la concentración libre de ion Ag^+ se calculará de la siguiente forma

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag}}{1 + 10^{2,2} + 10^{4,7}} = 10^{-6,7}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Finalmente, las concentraciones de los distintos complejos se determinarán mediante las siguientes expresiones

$$[AgNH_3^+] = [Ag^+] \times 10^{2,2} = 10^{-4,5}$$
$$[Ag(NH_3)_2^+] = [Ag^+] \times 10^{4,7} = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Es decir, el complejo $Ag(NH_3)_2^+$ está formado completamente y representa prácticamente toda la plata que existe en la disolución. Por otra parte, la especie $AgNH_3^+$ contribuye escasamente al establecimiento de la ecuación del balance de masas del metal y puede considerarse despreciable.

7.18.2 Sistema Zn^{2+}-CN^-

Para estudiar este sistema, tendremos en cuenta el siguiente conjunto de reacciones y constantes

$$\begin{aligned}
Zn^{2+} + CN^- &= ZnCN^+ & \log ß_1 &= 5,3 \\
Zn^{2+} + 2\ CN^- &= Zn(CN)_2\ ac & \log ß_2 &= 11,7 \\
Zn^{2+} + 3\ CN^- &= Zn(CN)_3^- & \log ß_3 &= 16,7 \\
Zn^{2+} + 4\ CN^- &= Zn(CN)_4^{2-} & \log ß_4 &= 21,6 \\
Zn^{2+} + 2\ OH^- &= Zn(OH)_2(s) & \log ß_{so} &= 16 \\
CN^- + H^+ &= HCN & \log ß_{a1} &= 9,3
\end{aligned} \qquad (7.45)$$

1. *Diagrama logarítmico*. Contendrá las líneas que representan las siguientes especies, $Zn(CN)_n^{2-n}$ y $Zn(OH)_2(s)$ (Fig. 7.14).

a. *Reacciones de complejación*. Para obtener las líneas que representan los distintos complejos tendremos en cuenta que trabajamos en unas condiciones en las que $C_{CN} > C_{Zn}$. Entonces, podremos aplicar la ec. (7.41), que puede expresarse de la siguiente forma

$$\log \frac{[Zn(CN)_n^{(2-n)+}]}{[Zn^{2+}]} = \log ß_n + n \log C_{CN} - n \log (1 + ß_{a1}[H^+]) \qquad (7.46)$$

Ahora bien, como en el caso anterior, dividiremos el espacio de pH en torno al valor del pK_a del par HCN-CN^- igual a 9,3. Por ello, si ahora reemplazamos por los valores de $ß_n$, n = 1 a 4, y los datos del problema podremos llegar a las siguientes ecuaciones

línea $ZnCN^+$ $\quad$ pH > 10,3 $\quad$ $\log \frac{[ZnCN^+]}{[Zn^{2+}]} = 4,3$

pH < 8,3 $\quad$ $\log \frac{[ZnCN^+]}{[Zn^{2+}]} = -5,0 + pH$

línea $Zn(CN)_2$ ac pH > 10,3 $\log \frac{[Zn(CN)_2\ ac]}{[Zn^{2+}]} = 9{,}7$

pH < 8,3 $\log \frac{[Zn(CN)_2\ ac]}{[Zn^{2+}]} = -8{,}9 + 2\ pH$

línea $Zn(CN)_3^-$ pH > 10,3 $\log \frac{[Zn(CN)_3^-]}{[Zn^{2+}]} = 13{,}7$

pH < 8,3 $\log \frac{[Zn(CN)_3^-]}{[Zn^{2+}]} = -14{,}2 + 3\ pH$

línea $Zn(CN)_4^{2-}$ pH > 10,3 $\log \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}]} = 17{,}6$

pH < 8,3 $\log \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}]} = -19{,}6 + 4\ pH$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 7.14.

b. *Formación del compuesto sólido*. De acuerdo con expresión de $ß_{so}$ en (7.44), la línea que representa el compuesto sólido puede obtenerse mediante la siguiente ecuación

línea $Zn(OH)_2(s)$ $\log \frac{\{Zn(OH)_2(s)\}}{[Zn^{2+}]} = \log ß_{so} + 2 \log K_w + 2\ pH$

y reemplazando por los valores de $ß_{so}$ y K_w, tendremos

$$\log \frac{\{Zn(OH)_2(s)\}}{[Zn^{2+}]} = -12 + 2\ pH \quad (7.47)$$

Esta ecuación ha sido también representada en el diagrama de la Fig. 7.14.

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos indica que en la zona de pH < 5 predomina la especie de referencia Zn^{2+}, mientras que las concentraciones de las especies complejas son bajas. A medida que el pH sube, se ve la ascensión progresiva de las líneas de los complejos, que corren juntas entre pH 5 y pH 6. Cuando pH > 6 predominan los complejos cianurados, entre ellos la especie $Zn(CN)_4^{2-}$.

La línea del compuesto sólido $Zn(OH)_2(s)$ está siempre por debajo de las líneas de las especies solubles de zinc y por ello se puede considerar despreciable. Así, si $C_{Zn} = 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$, nunca se cumple la siguiente condición

$$\log \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}]} - \log \frac{\{Zn(OH)_2(s)\}}{[Zn^{2+}]} = -3$$

y, entonces, podremos decir que la disolución será homogénea en el intervalo de pH de 0 a 14.

EJEMPLO ■ 7.19

Tenemos una disolución procedente de una industria de zincado que contiene 10^{-3} mol · dm^{-3} de ion Zn(II) y 0,1 mol · dm^{-3} de ion CN^- a pH = 11.

a. ¿Cuál es la composición de esta disolución?

b. Si en una operación de neutralización añadimos HCl concentrado y llevamos la disolución a pH = 8, ¿cuál será la composición de la disolución resultante?

c. ¿Qué reacción ha tenido lugar al pasar de pH = 11 a 8?

Para estudiar este sistema, consideraremos la Fig. 7.14 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Composición de la disolución de partida*. Para determinar el estado de equilibrio de la disolución de partida, haremos lo siguiente.

i. Posición de equilibrio. Viene definida por el punto del diagrama de la Fig. 7.14, que tiene un valor de abscisa pH = 11,0.

ii. Cálculo de las concentraciones. Como pH = 11, las ordenadas de las distintas líneas nos proporcionan los siguientes valores,

$$\log \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}]} = 17{,}5 \qquad \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}]} = 10^{17,5}$$

$$\log \frac{[Zn(CN)_3^{-}]}{[Zn^{2+}]} = 13{,}5 \qquad \frac{[Zn(CN)_3^{-}]}{[Zn^{2+}]} = 10^{13,5}$$

$$\log \frac{[Zn(CN)_2\ ac]}{[Zn^{2+}]} = 9{,}7 \qquad \frac{[Zn(CN)_2\ ac]}{[Zn^{2+}]} = 10^{9,7}$$

$$\log \frac{[ZnCN^{+}]}{[Zn^{2+}]} = 4{,}3 \qquad \frac{[ZnCN^{+}]}{[Zn^{2+}]} = 10^{4,3}$$

A partir de estos valores, la concentración libre de ion Zn^{2+} será

$$[Zn^{2+}] = \frac{C_{Zn}}{10^{17,5}} = 10^{-20,5}$$

Las concentraciones de las distintas especies complejas se calcularán mediante las siguientes expresiones

$$[Zn(CN)_4^{2-}] = [Zn^{2+}] \times 10^{17,5} = 10^{-3}$$

$$[Zn(CN)_3^{-}] = [Zn^{2+}] \times 10^{13,5} = 10^{-7}$$

$$[Zn(CN)_2\ ac] = [Zn^{2+}] \times 10^{9,7} = 10^{-11,8}$$

$$[ZnCN^{+}] = [Zn^{2+}] \times 10^{4,3} = 10^{-16,2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Estos resultados nos indican que la única especie significativa en el equilibrio es el complejo $Zn(CN)_4^{2-}$, cuya concentración representa prácticamente el 100% del metal del sistema. Esto era previsible ya que en el diagrama logarítmico, la ordenada de la especie predominante $Zn(CN)_4^{2-}$ está varias unidades por encima del complejo anterior $Zn(CN)_3^{-}$.

b. *Composición de la disolución neutralizada*. Una vez añadida la disolución de HCl se alcanza el equilibrio y pH = 8. Para determinar el estado de equilibrio de la disolución neutralizada, haremos las siguientes consideraciones.

i. Posición de equilibrio. Viene definida por el punto del diagrama de abscisa pH = 8.

ii. Cálculo de las concentraciones. Como pH = 8, el diagrama logarítmico nos proporciona los siguientes valores de ordenadas,

$$\log \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}]} = 12{,}4 \qquad \frac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}]} = 10^{12{,}4}$$

$$\log \frac{[Zn(CN)_3^{-}]}{[Zn^{2+}]} = 10{,}0 \qquad \frac{[Zn(CN)_3^{-}]}{[Zn^{2+}]} = 10^{10{,}0}$$

$$\log \frac{[Zn(CN)_2\ ac]}{[Zn^{2+}]} = 7{,}0 \qquad \frac{[Zn(CN)_2\ ac]}{[Zn^{2+}]} = 10^{7{,}0}$$

$$\log \frac{[ZnCN^{+}]}{[Zn^{2+}]} = 3{,}0 \qquad \frac{[ZnCN^{+}]}{[Zn^{2+}]} = 10^{3{,}0}$$

A partir de estos valores, la concentración libre de ion Zn^{2+} será

$$[Zn^{2+}] = \frac{C_{Zn}}{10^{12{,}4}} = 10^{-15{,}4}$$

Las concentraciones de las distintas especies se calcularán mediante las siguientes expresiones

$$[Zn(CN)_4^{2-}] = [Zn^{2+}] \times 10^{12{,}4} = 10^{-3}$$
$$[Zn(CN)_3^{-}] = [Zn^{2+}] \times 10^{10{,}0} = 10^{-5{,}4}$$
$$[Zn(CN)_2\ ac] = [Zn^{2+}] \times 10^{7{,}0} = 10^{-8{,}4}$$
$$[ZnCN^{+}] = [Zn^{2+}] \times 10^{3{,}0} = 10^{-9{,}4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Estos resultados nos indican que la única especie significativa es el complejo $Zn(CN)_4^{2-}$, cuya concentración representa el 100% del metal del sistema.

Este resultado era evidente en el diagrama logarítmico ya que la ordenada de la especie predominante, $Zn(CN)_4^{2-}$, está varias unidades por encima del complejo anterior, $Zn(CN)_3^{-}$.

c. *Reacción del proceso*. Los cálculos realizados nos indican que al pasar de pH 11 a 8 predomina el mismo complejo, que permanece como $Zn(CN)_4^{2-}$ al producirse el cambio de pH. Por ello, podemos pensar que la neutralización de la disolución problema afectará preferentemente a la cantidad de ion CN^- no complejado, que experimentará la siguiente reacción

$$CN^- + H^+ = HCN\ ac$$

y se transformará parcialmente en la especie neutra HCN ac.

7.18.3 Acidificación de cianuros metálicos

La adición de ácidos fuertes a disoluciones que contienen cianuros metálicos es un problema muy sencillo que tiene implicaciones prácticas de gran interés.

En la industria de electrodeposición de metales se producen grandes cantidades de residuos líquidos que contienen cianuros e iones metálicos. Por otra parte, como existen normas ambientales que indican una cantidad mínima de ion CN^- permitido en las aguas (≈ 0,5 mg/L), es conveniente realizar análisis químicos para poder detectar la especiación de estos sistemas con vistas a su tratamiento ulterior. Este análisis se puede llevar a cabo en algunos casos mediante medidas potenciométricas con electrodos selectivos.

Antes de explicar de forma detallada este procedimiento de medida, podemos señalar que en las metodologías de análisis de aguas industriales se diferencian los siguientes tipos de cianuros

$$\begin{aligned} \text{cianuro libre} &= [\text{HCN ac}] + [\text{CN}^-] \\ \text{cianuro complejado} &= \sum n\ [\text{M(CN)}_n^{2-n}] \\ \text{cianuro total} &= [\text{HCN ac}] + [\text{CN}^-] + \sum n\ [\text{M(CN)}_n^{2-n}] \end{aligned} \qquad (7.48a)$$

a. *Análisis de cianuro libre*. Cuando se quiere analizar el contenido de ion CN^- libre de una muestra se puede utilizar el electrodo específico de ion cianuro. Para realizar un procedimiento de medida de este tipo, la muestra tiene que estar en medio básico, pH ≈ 10, para que predomine en la muestra el ion CN^-. En estas condiciones, a partir de (7.48a) tendremos

$$\text{cianuro libre} = [\text{HCN ac}] + [\text{CN}^-] = [\text{CN}^-]$$

Así, mediante una lectura directa y unos cálculos sencillos, podremos determinar la concentración total del ion cianuro.

b. *Determinación de cianuro total*. Si en la muestra existen iones metálicos (Zn^{2+}, por ejemplo) el ion CN^- estará preferentemente formando complejos metálicos y, según (7.48a), tendremos

$$\begin{aligned} \text{cianuro total} &= [\text{HCN ac}] + [\text{CN}^-] + \sum n\ [\text{M(CN)}_n^{2-n}] \\ &= [\text{HCN ac}] + [\text{CN}^-] + \sum n\ [\text{Zn(CN)}_n^{2-n}] \end{aligned}$$

En este caso la medida del electrodo nos dará una idea falsa del contenido total de cianuros en la muestra, ya que con un electrodo de este tipo sólo se puede detectar el ion CN^- libre y no el CN^- unido al metal en el complejo.

Para mejorar esta situación y llegar a unos resultados analíticos más exactos, se suele hacer un tratamiento previo de la muestra con un ácido fuerte. De esta forma, el complejo metálico se destruye y todo el ion CN^- existente, queda en forma libre. Entonces, se puede realizar la medición con el electrodo y, mediante un cálculo sencillo, determinar la concentración total de cianuro en la muestra.

Para estudiar este procedimiento, consideraremos que la muestra contiene ion Zn^{2+}. Entonces, podríamos distinguir las siguientes etapas:

i. Adición de ácido. Trataremos la muestra, que se encuentra en un circuito cerrado, con un ácido fuerte hasta que pH ≈ 0. Entonces, el diagrama de la

Fig. 7.14 nos indica que predominarán las especies Zn^{2+} y HCN ac, mientras que las concentraciones de los distintos complejos son insignificantes. Esto nos indica que las reacciones (7.45) se han desplazado totalmente a la izquierda y ha tenido lugar la siguiente reacción total

$$Zn(CN)_4^{2-} + 4\ H^+ = Zn^{2+} + 4\ HCN\ ac$$

que nos transforma todo el cianuro existente en HCN ac.

ii. Transformación en HCN(g). Una vez formada la especie HCN ac, tenemos que pensar que esta especie participa en el siguiente equilibrio

$$HCN(g) = HCN\ ac \qquad K_p = 10^{-9} \tag{7.48b}$$

y, entonces, tendremos

$$[HCN(g)] = K_p^{-1}[HCN\ ac] = 10^9[HCN\ ac]$$

A partir de esta expresión, podremos decir que existirá una fuerte tendencia de la especie HCN ac a convertirse de forma espontánea en HCN(g), tendencia que aumentará con la temperatura.

iii. Recogida sobre disolución NaOH. Por ello, si calentamos la disolución problema y recogemos el gas producido sobre una disolución de NaOH, tendrá lugar la siguiente reacción

$$HCN(g) + NaOH = CN^- + Na^+ + H_2O$$

Es decir, esta última operación habrá convertido todo el HCN(g) producido, al acabar el calentamiento, en ion CN^-.

Finalmente, si analizamos la disolución con el electrodo selectivo de ion cianuro, obtendremos una lectura que está relacionada con el contenido total de ion CN^- en la muestra.

a. *Aspectos ambientales*. Si consideramos las reacciones (7.45) y los razonamientos desarrollados en el ejercicio anterior, podemos decir rápidamente que la interacción entre los cianuros metálicos y los ácidos fuertes es un problema a tener en cuenta cuando se manejan este tipo de disoluciones en el laboratorio y en la industria.

Sabemos que las especies HCN(g), HCN ac y CN^- son altamente tóxicas y su presencia en el medio es siempre muy peligrosa para la vida de los seres vivos. En este sentido se han considerado como especies biocidas.

Por ello, si acidificamos una disolución que contiene un cianuro metálico y la llevamos a pH = 0, se formará HCN ac que, según la reacción (7.48b), pasará posteriormente al exterior en forma de HCN(g), aunque en este caso de forma no controlada. Evidentemente, una operación de este tipo tiene que ser siempre evitada ya que implicaría riesgos importantes para la vida de los seres vivos.

EJEMPLO ■ 7.20

Tenemos una disolución procedente de una industria local que contiene 10^{-2} mol · dm^{-3} ion Zn(II) y 0,1 mol · dm^{-3} de ion CN^-. Por motivos de seguridad, esta disolución tiene que ser almacenada antes de pasar a un depósito general de residuos tóxicos.

a) ¿A qué valor de pH es conveniente conservar esta disolución?

b) Indicar la distribución de cianuro total en porcentaje de las diferentes especies.

Para realizar este ejercicio, consideraremos la Fig. 7.14 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Elección del pH*. Si tenemos en cuenta las características ácido-base del par HCN ac-CN^-, podremos decir inmediatamente que el pH ideal sería siempre mayor que pK_a = 9,3. Por otra parte, el diagrama logarítmico, nos indica que a partir de pH = 10, las concentraciones de los complejos formados son independientes del pH.

Por tanto, si elegimos pH ≈ 11, podemos asegurar que los complejos tienen una zona de estabilidad alrededor de pH = 11, que impediría su disociación aunque se produjeran pequeñas variaciones de pH. Por otra parte, a este valor del pH, la presencia de la especie HCN ac no estará favorecida y, por consiguiente, será más difícil que, en condiciones de control, se formen cantidades significativas de la especie tóxica, volátil y altamente tóxica HCN(g).

b. *Composición de la disolución*. Para determinar las concentraciones de las distintas especies, haremos las siguientes consideraciones.

i. Posición de equilibrio. Como pH = 11, en el diagrama nos encontraremos en el punto de abscisa pH = 11.

ii. Cálculo de las concentraciones. Si nos situamos en la posición de equilibrio del diagrama logarítmico, veremos que predomina la especie $Zn(CN)_4^{2-}$ sobre todas las demás y, entonces, tendremos

$$[Zn(CN)_4^{2-}] = 10^{-2} = C_{Zn}$$

Si ahora tenemos en cuenta la expresión del balance de masas del ion CN^-, tendremos

$$C_{CN} = [CN^-] + [HCN\ ac\ ] + 4\ [Zn(CN)_4^{2-}]$$

y
$$[CN^-] + [HCN\ ac] = C_{CN} - 4\ [Zn(CN)_4^{2-}] = 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-2}$$
$$= 6 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Ahora bien, como pH = 11, podemos considerar que, en una primera aproximación, la concentración de la especie HCN ac es despreciable y entonces tendremos

$$\text{cianuro libre}\ \ [CN]_{libre} = [CN^-] = 6 \cdot 10^{-2}$$
$$\text{cianuro complejado}\ \ [CN]_c = 4\ [Zn(CN)_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Si ahora dividimos estas expresiones por la concentración total de ion CN^-, tendremos

$$\% \ CN^- \ \text{libre} = \frac{6 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} \times 100 = 60\%$$

$$\% \ CN^- \ \text{complejado} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} \times 100 = 40\%$$

Es decir, el 60% del cianuro total de la disolución almacenada se encuentra en forma de ion libre CN^- y el 40% formando complejos con el ion Zn^{2+}.

7.19 ■ Ligandos polipróticos

Muchos ligandos como el EDTA (ácido etilendiamino tetraacético), NTA (ácido nitrilotriacético), ácido oxálico, ácido salicílico, ácido cítrico, etc. tienen importancia en química aplicada ya que pueden participar en una serie de procesos químicos fundamentales, de enmascaramiento, de separación, de valoración, etc. y también son constituyentes, en muchos casos, de los líquidos de proceso y de los residuos líquidos industriales.

Desde el punto de vista formal, la introducción de disoluciones de ácidos polipróticos no añade ninguna dificultad química al tratamiento de los distintos sistemas. Sin embargo, la resolución de problemas es algo más difícil tanto desde el punto de vista del cálculo gráfico como numérico. Ello se debe a que la dependencia de los desplazamientos de la reacción de complejación con el pH es algo más crítica que en el caso anterior, pues el ligando puede tener varias etapas de protonación a lo largo de todo el intervalo de pH.

La aparición de hidróxidos metálicos en estos sistemas es menos frecuente, debido principalmente a la gran fuerza que tienen generalmente las reacciones en que participan estos ligandos. Además, la tendencia a utilizar disoluciones problema en las que la concentración total del ligando es mucho mayor que la del metal, ayuda decisivamente a que no estén presentes los compuestos sólidos.

Para estudiar un sistema cualquiera partimos de la ec. (7.41) y para expresar la relación log $([ML_n]/[M])$, sustituimos el término $(1 + ß_{a1}[H^+])$ por la expresión $(1 + \Sigma\, ß_{an}[H^+]^n)$, que reflejaría las distintas etapas de disociación del ligando poliprótico. Entonces, llegaremos fácilmente a la siguiente ecuación

$$\log \frac{[ML_n]}{[M_{ref}]} = \log ß_n + n \log C_L - n \log \left(1 + \sum ß_{an}[H^+]^n\right) \qquad (7.49)$$

A partir de esta expresión, mediante simplificaciones sencillas, podremos llegar a expresar la relación log $([ML_n]/[M])$ frente al pH manteniendo el valor de C_L constante.

7.19.1 Sistema metal-EDTA

El ligando EDTA, se puede considerar como modelo del comportamiento de los protolitos polipróticos que pueden formar complejos fuertes con muchos metales en condiciones de acidez muy variadas.

Para estudiar un sistema de este tipo, haremos las siguientes consideraciones.

a. *Reacciones de complejación*. Consideramos que en el sistema tienen lugar las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} M + L &= ML \qquad ß_1 \\ L + n\ H^+ &= H_nL \qquad ß_{an} \qquad n = 1 \text{ a } 4 \end{aligned} \qquad (7.50)$$

que nos indican la formación de un solo complejo del tipo ML. Además, como $C_L > C_M$, utilizaremos la ec. (7.49), que en este caso puede expresarse de la siguiente forma

$$\log \frac{[ML]}{[M]} = \log ß_1 + \log C_L + \log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) \qquad (7.51)$$

Esta expresión nos indica que, reemplazando por los valores de $ß_{an}$ y dando valores a la variable $[H^+]$, obtendríamos los valores de la relación $\frac{[ML_n]}{[M]}$.

Como forma alternativa a este cálculo, podríamos utilizar los diagramas logarítmicos relativos, que nos permitirían representar el valor fuera de la relación log ([ML]/[M]) para cualquier valor del pH.

Para ello, estudiaremos primeramente el comportamiento del ligando complejante L en función del pH y, a partir de este estudio, podremos saber aproximadamente qué especies protolíticas predominarán en las distintas zonas de pH. Además, podremos simplificar la expresión $(1 + \Sigma ß_{an} [H^+]^n)$ y obtener las ecuaciones de las distintas líneas mediante la ec. (7.51).

b. *Protonación del ligando*. El ligando que representamos por EDTA es la base de un ácido poliprótico, que presenta los siguientes valores de pK_{an}

$$\begin{aligned} H_4L\ ac &= H_3L^- + H^+ \qquad -\log K_{a1} = 2{,}0 \\ H_3L^- &= H_2L^{2-} + H^+ \qquad -\log K_{a2} = 2{,}8 \\ H_2L^{2-} &= HL^{3-} + H^+ \qquad -\log K_{a3} = 6{,}6 \\ HL^{3-} &= L^{4-} + H^+ \qquad -\log K_{a4} = 10{,}2 \end{aligned} \qquad (7.52)$$

Esas reacciones pueden expresarse también como equilibrios de formación de las distintas especies. Entonces, de acuerdo con la ec. (7.7), tendremos

$$\begin{aligned} L^{4-} + H^+ &= HL^{3-} \qquad \log ß_1 = 10{,}3 \\ L^{4-} + 2\ H^+ &= H_2L^{2-} \qquad \log ß_2 = 16{,}6 \\ L^{4-} + 3\ H^+ &= H_3L^- \qquad \log ß_3 = 19{,}2 \\ L^{4-} + 4\ H^+ &= H_4L\ ac \qquad \log ß_4 = 21{,}2 \end{aligned} \qquad (7.53)$$

Por ello, la disolución de cualquiera de las formas de este sistema aportará las siguientes especies

Especies en disolución $\qquad H_4L$ ac, H_3L^-, H_2L^{2-}, HL^{3-}, L^{4-}

cuyo predominio dependerá del pH del medio.

1. *Diagrama logarítmico del ligando*. Con ayuda de las ecs. (7.52) y, teniendo en cuenta que $C_L = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$, hemos obtenido el diagrama de la Fig. 7.15.

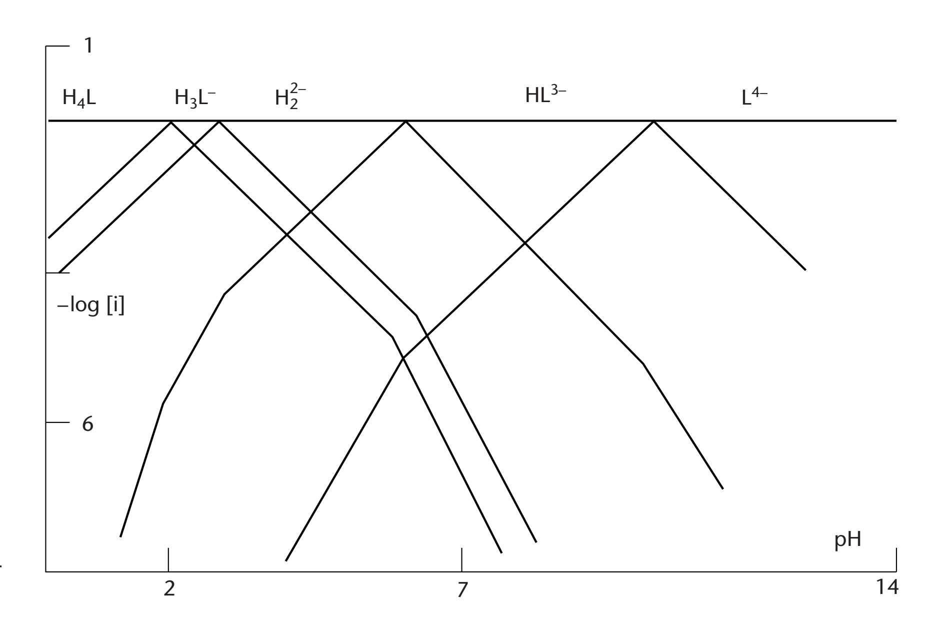


FIGURA 7.15 Diagrama logarítmico del ligando EDTA en función del pH.

i. Estudio del diagrama. El diagrama nos muestra las especies que predominan en las distintas zonas de pH. Así, si consideramos los diferentes puntos del sistema, podremos decir que las distintas formas ácido-base del ligando predominarán en los siguientes intervalos de pH

H_4L ac	$1,5 > pH$
H_3L^-	$pH = 2,5$
H_2L^{2-}	$3,5 < pH < 5,2$
HL^{3-}	$7 < pH < 9$
L^{4-}	$pH > 11$

Es de señalar que el predominio de la especie H_3L^- no está claramente definido, por ello, y dado el carácter aproximado de este estudio, hemos elegido solamente el punto medio del intervalo de predominio, pH = 2,5.

2. *Diagrama logarítmico del complejo metálico*. Si representamos la formación del complejo mediante la siguiente reacción

$$M + L = ML \qquad ß_1$$

podemos aplicar directamente la ec. (7.51). Entonces, tendremos

$$\log \frac{[ML]}{[M]} = \log ß_1 - \log\,(1 + \sum ß_{an}[H^+]) + n \log C_L \qquad (7.54)$$

Ahora bien, para simplificar el término $(1 + \Sigma\, ß_{an}[H^+]^n)$, utilizaremos las conclusiones obtenidas del diagrama logarítmico de la Fig. 7.15. Entonces, podremos escribir las siguientes expresiones

$$1{,}5 > pH \qquad (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = ß_{a4}[H^+]^4$$
$$pH = 2{,}5 \qquad (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = ß_{a3}[H^+]^3$$
$$3{,}5 < pH < 9 \qquad (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = ß_{a2}[H^+]^2$$
$$7 < pH < 9 \qquad (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = ß_{a1}[H^+]$$
$$pH > 11 \qquad (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = 1$$

Aplicando estas expresiones en la ec. (7.54), tendremos

$$1{,}5 > pH \qquad \log \frac{[ML]}{[M]} = \log ß_{ML} + \log C_L - \log ß_{a4} + 4 \ pH$$
$$pH = 2{,}5 \qquad \log \frac{[ML]}{[M]} = \log ß_{ML} + \log C_L - \log ß_{a3} + 3 \ pH$$
$$3{,}5 < pH < 9 \qquad \log \frac{[ML]}{[M]} = \log ß_{ML} + \log C_L - \log ß_{a2} + 2 \ pH$$
$$7 < pH < 9 \qquad \log \frac{[ML]}{[M]} = \log ß_{ML} + \log C_L - \log ß_{a1} + pH$$
$$pH < 11 \qquad \log \frac{[ML]}{[M]} = \log ß_{ML} + \log C_L$$

Estas ecuaciones nos permitirán obtener, de forma aproximada, la función $\log \frac{[ML]}{[M]} = f(pH)_{C_L}$ de los complejos tipo ML formados por los iones metálicos con el ligando EDTA. En la Fig 7.16 se muestran los diagramas relativos correspondientes a los complejos CuL^{2-} ($\log ß_{CuL} = \log ß_1 = 18{,}6$), MnL^{2-} ($\log ß_{MnL} = 14{,}0$) y CaL^{2-} ($\log ß_{CaL} = 10{,}7$), que han sido obtenidas a partir de las siguientes ecuaciones.

Línea CuL^{2-}

$$1{,}5 < pH \qquad \log \frac{[CuL^{2-}]}{[Cu^{2+}]} = -3{,}6 + 4 \ pH$$
$$pH = 2{,}5 \qquad \log \frac{[CuL^{2-}]}{[Cu^{2+}]} = -1{,}6 + 7{,}5$$
$$3{,}5 < pH < 5{,}2 \qquad \log \frac{[CuL^{2-}]}{[Cu^{2+}]} = 1 + 2 \ pH$$
$$7{,}0 < pH < 9 \qquad \log \frac{[CuL^{2-}]}{[Cu^{2+}]} = 7{,}3 + pH$$
$$pH \geq 11 \qquad \log \frac{[CuL^{2-}]}{[Cu^{2+}]} = 17{,}6$$

Línea MnL^{2-}

$$1{,}5 < pH \qquad \log \frac{[MnL^{2-}]}{[Mn^{2+}]} = -8{,}2 + 4 \ pH$$
$$pH = 2{,}5 \qquad \log \frac{[MnL^{2-}]}{[Mn^{2+}]} = -6{,}2 + 7{,}5$$
$$3{,}5 < pH < 5{,}2 \qquad \log \frac{[MnL^{2-}]}{[Mn^{2+}]} = -3{,}6 + 2 \ pH$$

	$7{,}0 < pH < 9$	$\log \dfrac{[MnL^{2-}]}{[Mn^{2+}]} = 2{,}7 + pH$
	$pH \geq 11$	$\log \dfrac{[MnL^{2-}]}{[Mn^{2+}]} = 13$
Línea CaL^{2-}	$1{,}5 < pH$	$\log \dfrac{[CaL^{2-}]}{[Ca^{2+}]} = -11{,}5 + 4\ pH$
	$pH = 2{,}5$	$\log \dfrac{[CaL^{2-}]}{[Ca^{2+}]} = -9{,}5 + 7{,}5$
	$3{,}5 < pH < 5{,}2$	$\log \dfrac{[CaL^{2-}]}{[Ca^{2+}]} = -6{,}9 + 2\ pH$
	$7{,}0 < pH < 9$	$\log \dfrac{[CaL^{2-}]}{[Ca^{2+}]} = -0{,}6 + pH$
	$pH \geq 11$	$\log \dfrac{[CaL^{2-}]}{[Ca^{2+}]} = 9{,}7$

3. *Diagrama de formación del compuesto sólido $M(OH)_s(s)$*. Las líneas que representan los diferentes compuestos sólidos han sido obtenidas a partir de la expresión de $ß_{so}$, según indica la ec. (7.44)

$$Cu(OH)_2(s) \qquad \log \frac{\{Cu(OH)_2(s)\}}{[Cu^{2+}]} = -9{,}4 + 2\ pH$$

$$Mn(OH)_2(s) \qquad \log \frac{\{Mn(OH)_2(s)\}}{[Mn^{2+}]} = -15{,}4 + 2\ pH$$

$$Ca(OH)_2(s) \qquad \log \frac{\{Ca(OH)_2(s)\}}{[Ca^{2+}]} = -22{,}4 + 2\ pH$$

4. *Estudio del diagrama del sistema*. La Fig. 7.16 nos presenta unas reacciones de complejación de gran fuerza. Así, vemos que la concentración de la especie principal aumenta con pendiente 4 a 0 a medida que aumenta el pH, hasta alcanzar un determinado valor (pH ≥ 11) donde vemos que la formación del complejo se ha completado y su concentración es ya independiente del pH del medio. Por otra parte, vemos que los hidróxidos metálicos juegan un papel insignificante ya que sus líneas representativas están siempre muy por debajo de las que corresponden a la especie ML y el criterio (7.37) no se cumple nunca.

EJEMPLO ■ 7.21

Disponemos de una disolución que contiene Cu^{2+}, Ca^{2+} y Mn^{2+}, C_M = 0,01 mol · dm^{-3} y EDTA, 0,1 mol · dm^{-3}.

a. ¿A qué valor del pH se produce la formación cuantitativa de los diferentes complejos?

b. ¿Cuál será el grado de formación de los distintos complejos cuando pH = 3?

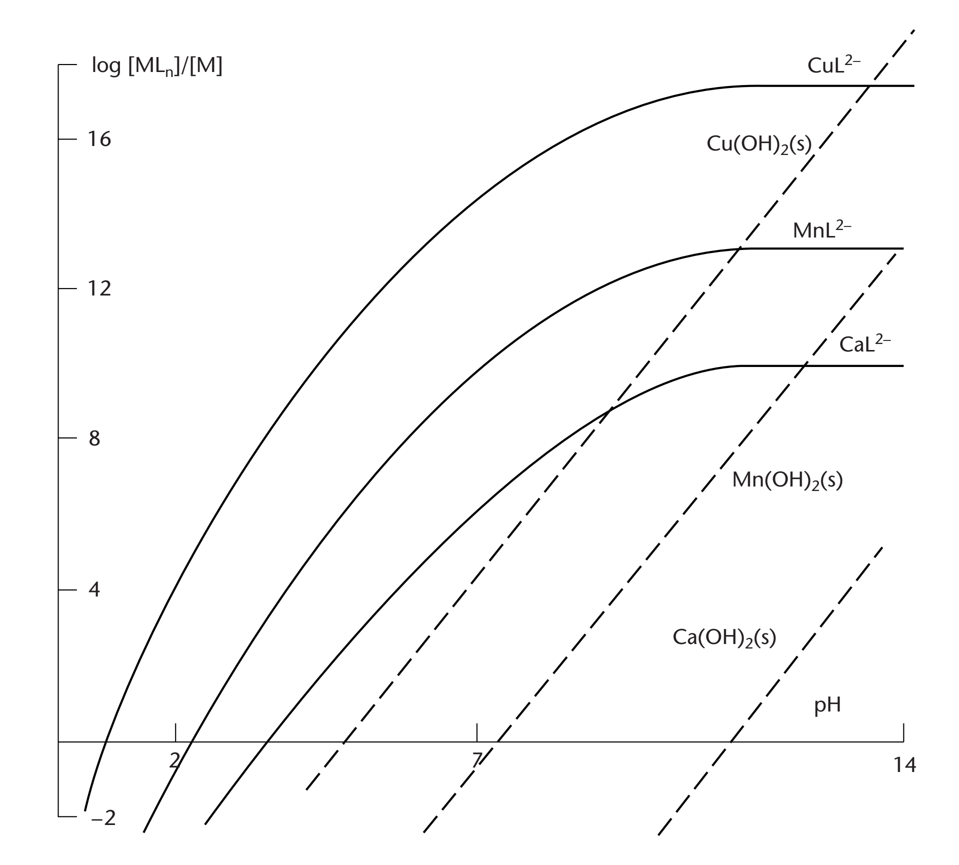


FIGURA 7.16 Diagrama logarítmico de complejos metal-EDTA en función del pH.

a. *Formación cuantitativa de los complejos*. Para realizar este ejercicio, consideraremos el diagrama de la Fig. 7.16 y haremos los siguientes razonamientos:

i. Posición de equilibrio. La formación cuantitativa indica que el 99,99% del metal tiene que estar en forma de complejo ML y 0,01% en forma de ion M. En estas condiciones, podríamos escribir lo siguiente

$$\frac{[ML]}{C_M} = 0{,}9999$$

$$\frac{[M]}{C_M} = 0{,}0001$$

Dividiendo estas expresiones y tomando logaritmos

$$\frac{[ML]}{[M]} = 9999 = 10^4$$

y

$$\log \frac{[ML]}{[M]} = 4$$

Esta expresión nos indica que las reacciones de complejación se han desplazado de forma cuantitativa cuando la ordenada de la línea del complejo es 4. Entonces, leyendo este valor de ordenada sobre las líneas de los diferentes complejos, tendremos

$$\log \frac{[CuL^{2-}]}{[Cu^{2+}]} = 4 \qquad pH = 2,5$$

$$\log \frac{[MnL^{2-}]}{[Mn^{2+}]} = 4 \qquad pH = 3,5$$

$$\log \frac{[CaL^{2-}]}{[Ca^{2+}]} = 4 \qquad pH = 5$$

b. *Grado de formación*. Para determinar el porcentaje de formación de cada especie, tendremos que calcular primeramente las concentraciones de los distintos complejos. Para ello, haremos lo siguiente:

i. Posición de equilibrio. Esta posición viene determinada por el punto del diagrama que tiene como abscisa, pH = 3.

ii. Cálculo de las concentraciones. Cuando pH = 3, el diagrama de la Fig. 7.16 nos proporciona los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[CuL^{2-}]}{[Cu^{2+}]} = 6$$

$$\log \frac{[MnL^{2-}]}{[Mn^{2+}]} = 2,4$$

$$\log \frac{[CaL^{2-}]}{[Ca^{2+}]} = -0,8$$

Ahora, las concentraciones libres de los iones metálicos se determinarán mediante la siguiente expresión

$$[M^{2+}] = \frac{C_M}{\left(1 + \frac{[ML^{2-}]}{[M^{2+}]}\right)}$$

y, sustituyendo,

$$[Cu^{2+}] = \frac{10^{-2}}{1 + 10^{6}} = 10^{-8}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{10^{-2}}{1 + 10^{2,4}} = 10^{-4,4}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{10^{-2}}{1 + 10^{-0,8}} = 8,6 \cdot 10^{-3} \ mol \cdot dm^{-3}$$

A partir de estos valores las concentraciones de los distintos complejos serán

$$[CuL^{2-}] = 10^{-8} \cdot 10^{6} = 10^{-2}$$
$$[MnL^{2-}] = 10^{-4,4} \cdot 10^{2,4} = 10^{-2}$$
$$[CaL^{2-}] = 10^{2,1} \cdot 10^{-0,8} = 10^{-2,9} = 1,2 \cdot 10^{-3} \ mol \cdot dm^{-3}$$

Teniendo ahora en cuenta la ec. (7.15), los grados de formación de los distintos complejos serán

$$100 \times \alpha_{CuL^{2-}} = 100\%$$
$$100 \times \alpha_{MnL^{2-}} = 100\%$$
$$100 \times \alpha_{CaL^{2-}} = 12{,}6\%$$

Es decir, los complejos CuL^{2-} y MnL^{2-} se habrán formado prácticamente al 100% mientras que la especie CaL^{2-} aún está iniciando su formación.

7.20 ■ Sistemas a pH constante

Los sistemas a pH constante son los más frecuentes, ya que en numerosas situaciones del trabajo químico podemos encontrar muchas disoluciones que contienen iones metálicos y ligandos con diferentes valores de acidez.

Estos sistemas están relacionados con las disoluciones químicas de uso corriente en los laboratorios, así como con los líquidos de proceso en las industrias químicas y los residuos metálicos líquidos.

Para el estudio de estos sistemas, proponemos un modelo muy sencillo que consiste en una disolución que contienen un catión metálico y un ligando complejante a pH constante.

Como anteriormente, este estudio estará dirigido preferentemente a tratar sistemas en equilibrio con el objetivo principal de determinar las concentraciones de las distintas especies.

7.20.1 Planteamiento general

Para explicar el comportamiento de este tipo de disoluciones, podemos pensar que al mezclar las especies M y L y ajustar el pH, han tenido lugar las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} M + n\ L &= ML_n & ß_n \\ L + H^+ &= HL\ ac & ß_{a1} \\ M + s\ OH^- &= M(OH)_s(s) & ß_{so} \end{aligned} \qquad (7.55)$$

que nos indican que se pueden formar los complejos ML_n, el sólido $M(OH)_s(s)$ y, además, que se puede producir la protonación del ligando.

En estas condiciones, podremos escribir las siguientes relaciones

Especies en el sistema $\quad$ M, L, $M(OH)_s(s)$, HL ac, ML_n

Balance de masas

$$C_M = [M] + [ML_n] + \frac{n_{M(OH)_s(s)}}{V_{tot}} \qquad (7.56)$$

$$C_L = [L] + [HL\ ac] + \sum n\ [ML_n]$$

Constante de equilibrio

$$ß_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \qquad (7.57)$$

$$ß_{a1} = \frac{[HL\ ac]}{[L][H^+]}$$

$$ß_{so} = \frac{\{M(OH)_s(s)\}}{[M][OH^-]^s}$$

1. *Construcción del diagrama*. El diagrama contendrá las líneas de las especies complejas ML_n y, además, la línea que representa el compuesto sólido $M(OH)_s(s)$.

a. *Formación de complejos*. Como siempre trabajamos en condiciones en que $C_L > C_M$, podemos utilizar la ec. (7.41). Entonces, tendremos

$$\log \frac{[ML_n]}{[M_{ref}]} = \log ß_n - n \log (1 + ß_{a1}[H^+]) + n \log C_L \qquad (7.58)$$

Como el pH es constante, el término $(1 + ß_{a1} [H^+])$ también será constante y tendrá un valor que dependerá de las condiciones de trabajo. Finalmente, si consideramos que

$$\log ß_n - n \log (1 + ß_{a1}[H^+]) = \log ß'_n = \text{const.}$$

tendremos

$$\log \frac{[ML_n]}{[M_{ref}]} = \log ß'_n - n \log C_L \qquad (7.59)$$

Es decir, a pH constante, existe una relación lineal entre el logaritmo de la relación $[ML_n]/[M]$ y $\log C_L$, el logaritmo de la concentración total de ligando complejante (Figs. 7.17 y 7.18).

b. *Formación del compuesto sólido*. Para obtener la ecuación de la línea $M(OH)_s(s)$, partimos de la expresión de $ß_{so}$ (7.60). Entonces, tendremos

$$\log \frac{\{M(OH)_s(s)\}}{[M_{ref}]} = \log ß_{so} + s \log [OH^-]$$

y, considerando la expresión de K_w,

$$\log \frac{\{M(OH)_s(s)\}}{[M_{ref}]} = \log ß_{so} + s \log K_w + s \text{ pH} \qquad (7.60)$$

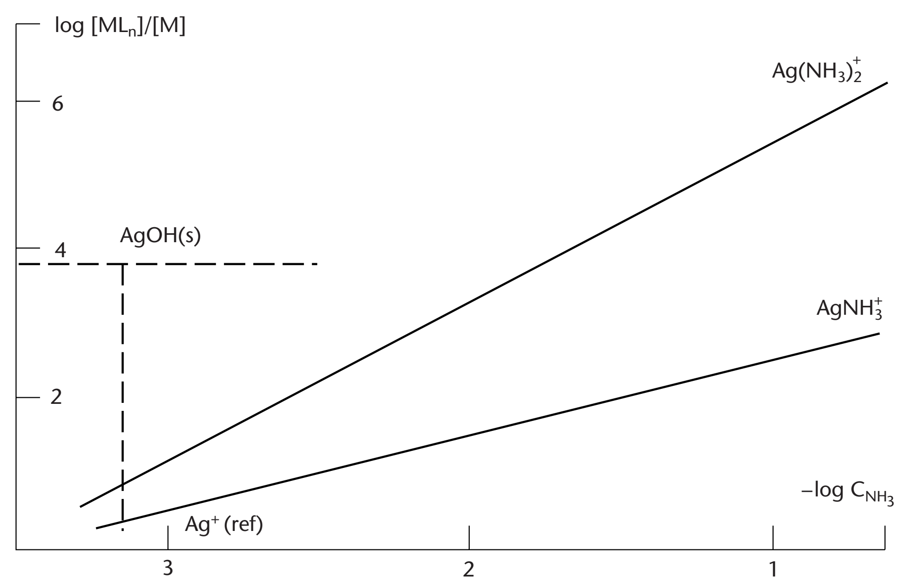


FIGURA 7.17 Diagrama logarítmico del sistema Ag^+-NH_3 a pH = 10.

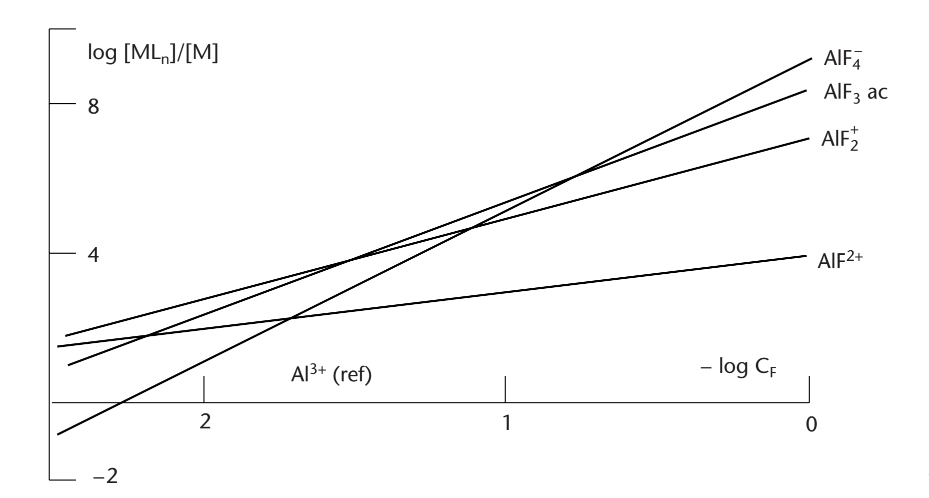


FIGURA 7.18a Diagrama logarítmico del sistema Al^{3+}-F^- a pH = 1.

Como trabajamos a pH constante, la línea representativa del hidróxido sólido será una paralela al eje de log C_L (Figs. 7.17 y 7.18b).

c. *Zona homogénea*. De acuerdo con la expresión (7.37), consideraremos como zona homogénea la parte del diagrama donde se cumple que la diferencia de ordenadas entre la línea del complejo predominante y la línea del compuesto sólido es inferir a log C_M, la concentración total del metal (Fig. 7.17).

7.21 ■ Estudio de algunos sistemas interesantes

Para explicar más detalladamente los sistemas metal-ligando a pH constante presentaremos algunos sistemas conocidos. Los ejemplos están preparados de forma que siempre existe un exceso de ligando sobre metal. Además, consideraremos que en todos ellos hemos llegado a la zona homogénea aunque en los diagramas logarítmicos se incluirán a veces las líneas de los hidróxidos metálicos sólidos, principalmente, para dar una visión general del sistema.

7.21.1 Sistema Ag^+-NH_3

Según la bibliografía, cuando se mezclan las disoluciones que contienen Ag^+ y NH_3, tienen lugar las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} Ag^+ + NH_3 &= AgNH_3^+ & \log ß_1 &= 3{,}4 \\ Ag^+ + 2\ NH_3 &= Ag(NH_3)_2^+ & \log ß_2 &= 7{,}4 \\ Ag^+ + OH^- &= AgOH(s) & \log ß_{so} &= 7{,}7 \\ NH_3 + H^+ &= NH_4^+ & \log ß_{a1} &= 9{,}3 \end{aligned} \quad (7.61)$$

1. *Diagrama logarítmico*. El diagrama logarítmico tendrá 3 líneas, tres correspondientes a las especies metálicas y una que corresponde a la especie sólida AgOH(s).

a. *Formación de complejos*. Si partimos de la expresión (7.41), podremos obtener la siguiente expresión general

$$\log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} = \log ß_n - n \log (1 + ß_{a1}[H^+]) + n \log C_L$$

Ahora estudiaremos el sistema considerando como variable la concentración de ligando y manteniendo el pH constante.

Sistema a pH = 10.

Como pH = 10, $(1 + ß_{a1}[H^+]) = 1$ y entonces, a partir de los valores de n y $ß_n$, obtendremos las siguientes ecuaciones

Línea Ag^+ referencia

Línea $AgNH_3^+$ $\log \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]} = 3,4 + \log [NH_3] = 3,4 - pC_{NH_3}$

Línea $Ag(NH_3)_2^+$ $\log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} = 7,4 + 2 \log [NH_3] = 7,4 - 2\ pC_{NH_3}$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 7.17.

b. *Formación del compuesto sólido*. Teniendo en cuenta la ec. (7.60), podremos obtener las siguientes expresiones

$$\log \frac{\{AgOH(s)\}}{[Ag^+]} = \log ß_{so} + \log K_w + pH = 7,7 - 14 + 10 = 3,7$$

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos muestra la formación de dos complejos de fuerza moderada. De ellos, la especie $Ag(NH_3)_2^+$ es siempre dominante, mientras que la especie $AgNH_3^+$ se muestra siempre poco importante.

3. *Zona homogénea*. Para determinar la zona donde los complejos predominan totalmente y no existe compuesto sólido, consideraremos que $C_{Ag} = 10^{-3}$ $mol \cdot dm^{-3}$ y aplicaremos el criterio expuesto en la ec. (7.37), que nos indica

$$\log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} - \log \frac{\{AgOH(s)\}}{[Ag^+]} = \log C_{Ag} = -3$$

Entonces, según el diagrama logarítmico nos encontraremos en el punto de abscisa $\log C_{NH_3} \approx -3,2$, que corresponde a una concentración total del orden de $6,3\ 10^{-4}$ $mol \cdot dm^{-3}$. A partir de esta valor y hacia la zona de la derecha del diagrama, donde $[NH_3]$ va aumentando, tendremos la zona homogénea donde tienen lugar de forma exclusiva las reacciones de complejación entre las especies Ag^+ y NH_3.

EJEMPLO ■ 7.22

Tenemos una disolución que contiene ion Ag^+ a pH = 1 ($C_{Ag} = 10^{-3}$ $mol \cdot dm^{-3}$) y añadimos NH_3 concentrado. Si cuando se alcanza el equilibrio $C_{NH_3} = 0,1$ y pH = 10, determinar la concentración de las distintas especies metálicas.

Para desarrollar este ejercicio utilizaremos el diagrama de la Fig. 7.17 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio*. La posición de equilibrio viene determinada por la concentración total del ligando, que es un dato del problema. Entonces, tendremos

$$C_{NH_3} = 0{,}1 \qquad y \qquad \log C_{NH_3} = -1$$

b. *Cálculo de las concentraciones*. Una vez conocido el valor de la abscisa del punto de equilibrio, la Fig. 7.17 nos proporciona los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]} = 2{,}5$$

$$\log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} = 5{,}2$$

A partir de estos valores, la concentración libre de ion Ag^+ podrá calcularse mediante la siguiente expresión

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag}}{10^{2,5} + 10^{5,2}} = 10^{-8,2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Con estos valores, las concentraciones de las distintas especies serán

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 10^{-8,2} \cdot 10^{5,2} = 10^{-3}$$
$$[AgNH_3^+] = 10^{-8,2} \cdot 10^{2,5} = 10^{-5,7}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Estos resultados nos indican que toda la Ag disuelta se encuentra prácticamente en el complejo $Ag(NH_3)_2^+$.

Finalmente, si calculamos el grado de formación de la especie minoritaria utilizando estos valores veremos que

$$100 \times \alpha_{AgNH_3^+} = \frac{[AgNH_3^+]}{C_{Ag}} \times 100 = 0{,}2\%$$

lo que nos confirma claramente que la especie $AgNH_3^+$ es prácticamente insignificante, ya que su grado de formación no excede el 0,2%.

7.21.2 Sistema Al^{3+}-F^-

Para estudiar este sistema, consideraremos el siguiente conjunto de reacciones y constantes

$$\begin{aligned}
Al^{3+} + F^- &= AlF^{2-} && \log ß_1 = 6{,}3 \\
Al^{3+} + 2\ F^- &= AlF_2^+ && \log ß_2 = 11{,}2 \\
Al^{3+} + 3\ F^- &= AlF_3\ ac && \log ß_3 = 15{,}0 \\
Al^{3+} + 4\ F^- &= AlF_4^- && \log ß_4 = 17{,}7 \\
Al^{3+} + 3\ OH^- &= Al(OH)_3(s) && \log ß_{so} = 32{,}6 \\
F^- + H^+ &= HF\ ac && \log ß_{a1} = 3{,}2
\end{aligned} \qquad (7.62)$$

A partir de este punto, estudiaremos las reacciones de complejación a dos valores diferentes de pH.

Caso 1. pH = 1

1. *Diagrama logarítmico*. Si suponemos una disolución que contiene iones Al^{3+} y F^- y consideramos que pH = 1 < pK_a, podremos hacer las siguientes consideraciones.

a. *Formación de complejos*. Para obtener las ecuaciones de las diferentes líneas de complejación a pH = 1, partimos de las reacciones propuestas y tendremos en cuenta la ec. (7.58). Entonces, podremos escribir la siguiente expresión

$$\log \frac{[AlF_n^{(3-n)+}]}{[Al_{ref}^{3+}]} = \log ß_n - n \log (1 + ß_{a1}[H^+]) + n \log C_F$$

Eligiendo la especie Al^{3+} como referencia y teniendo en cuenta los valores de las constantes $ß_n$, y que $(1 + ß_1[H^+]) = 2{,}2$, llegamos a las siguientes ecuaciones

$$[Al^{3+}] \quad \text{referencia}$$

$$\log \frac{[AlF^{2+}]}{[Al^{3+}]} = 4{,}1 + \log C_F$$

$$\log \frac{[AlF_2^+]}{[Al^{3+}]} = 6{,}8 + 2 \log C_F$$

$$\log \frac{[AlF_3\ ac]}{[Al^{3+}]} = 8{,}4 + 3 \log C_F$$

$$\log \frac{[AlF_4^-]}{[Al^{3+}]} = 8{,}9 + 4 \log C_F$$

que han sido representadas en la Fig. 7.18a.

b. *Formación del compuesto sólido*. Teniendo en cuenta la ec. (7.60), podremos obtener las siguientes expresiones

$$\log \frac{\{Al(OH)_3(s)\}}{[Al_{ref}^{3+}]} = \log ß_{so} + 3 \log K_w + 3\ pH = -6{,}4$$

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos muestra una formación moderada de los distintos complejos. Así, en las zonas bajas de concentración de ion F^- predominan las especies catiónicas mientras que la especie neutra AlF_3 ac y la especie aniónica FeF_4^- sólo serán significativas a partir de una concentración apreciable de ion F^- ($\log C_F > -0{,}7$).

Finalmente, la línea que representa la especie $Al(OH)_3(s)$ tiene una ordenada muy pequeña y no ha sido dibujada en el diagrama. Esto nos hace pensar que la disolución será siempre homogénea. No aparecerá nunca el sólido, cosa que ya podíamos esperar, pues pH = 1.

Preparamos una muestra de una disolución mezclando $Al(NO_3)_3(s)$ y NaF y añadiendo una cierta cantidad de HNO_3 concentrado. De esta forma, cuando se alcanza el equilibrio, $C_{Al} = 10^{-2}$ y $C_F = 0,5\ mol \cdot dm^{-3}$ y pH = 1.

a. Calcular las concentraciones de los distintos complejos.

b. Calcular la concentración de HF ac en el equilibrio.

EJEMPLO ■ 7.23

Para realizar este ejercicio, utilizaremos el diagrama de la Fig. 7.18a y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Composición de la disolución problema.* Para calcular las concentraciones de los distintos complejos, haremos lo siguiente.

i. Posición de equilibrio. Viene determinada por los siguientes valores

$$C_F = 0,5 \qquad y \qquad \log C_F = -0,30$$

ii. Cálculo de las concentraciones. Una vez conocida la abscisa del punto de equilibrio, las ordenadas que corresponden a las distintas líneas serán

$$\log \frac{[AlF_2^+]}{[Al^{3+}]} = 6,2 \qquad \frac{[AlF_2^+]}{[Al^{3+}]} = 10^{6,2}$$

$$\log \frac{[AlF_3\ ac]}{[Al^{3+}]} = 7,4 \qquad \frac{[AlF_3\ ac]}{[Al^{3+}]} = 10^{7,4}$$

$$\log \frac{[AlF_4^-]}{[Al^{3+}]} = 7,8 \qquad \frac{[AlF_4^-]}{[Al^{3+}]} = 10^{7,8}$$

A partir de estos valores, la concentración de ion Al^{3+} libre será

$$[Al^{3+}] = \frac{C_{Al}}{1 + 10^{6,2} + 10^{7,4} + 10^{7,8}} = 10^{-10}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Ahora, las concentraciones de las distintas especies se determinarán mediante las siguientes expresiones

$$[AlF_2^+] = [Al^{3+}] \times 10^{6,2} = 1,5 \cdot 10^{-4}$$

$$[AlF_3\ ac] = [Al^{3+}] \times 10^{7,4} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$[AlF_4^-] = [Al^{3+}] \times 10^{7,8} = 6,3 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

b. Finalmente, para calcular la concentración de HF ac en la disolución, realizaremos los siguientes cálculos.

Partiendo de la ecuación del balance de masas del átomo de F, tendremos

$$[HF\ ac] + [F^-] = C_F - 3\ [AlF_3\ ac] - 4\ [AlF_4^-]$$

$$= 0,5 - 3 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 6,3 \cdot 10^{-4} = 0,4\ mol \cdot dm^{-3}$$

Y a partir de este valor, como pH = 1, la concentración de HF ac podrá calcularse mediante la siguiente expresión tendremos

$$[HF\ ac] = \frac{0,4}{1 + ß_{a1}^{-1}[H^+]^{-1}} = 0,397\ mol \cdot dm^{-3}$$

y $$[F^-] = 0,003\ mol \cdot dm^{-3}$$

Caso 2. pH = 6

Para estudiar el sistema en estas condiciones experimentales, haremos lo siguiente.

1. *Diagrama logarítmico*. El diagrama contendrá las líneas de los distintos complejos y la línea de la especie sólida $Al(OH)_3(s)$.

a. *Formación de complejos*. Para obtener las diferentes líneas del diagrama podemos considerar las ecs. (7.58). Como pH = 6, la expresión $(1 + ß_{a1}[H^+]) = 1$, y entonces tendremos las siguientes ecuaciones

Línea Al^{3+} referencia

Línea AlF^{2+} $$\log \frac{[AlF^{2+}]}{[Al^{3+}]} = 6{,}3 + \log C_F$$

Línea AlF^{2+} $$\log \frac{[AlF_2^+]}{[Al^{3+}]} = 11{,}2 + 2 \log C_F$$

Línea AlF_3 ac $$\log \frac{[AlF_3\ ac]}{[Al^{3+}]} = 15{,}0 + 3 \log C_F$$

Línea AlF_4^- $$\log \frac{[AlF_4^-]}{[Al^{3+}]} = 17{,}7 + 4 \log C_F$$

que ha sido representada en la Fig. 7.18b.

b. *Formación del compuesto sólido*. Para obtener la línea del compuesto $Al(OH)_3(s)$, hemos utilizado la ec. (7.60), que escribiremos de la siguiente forma

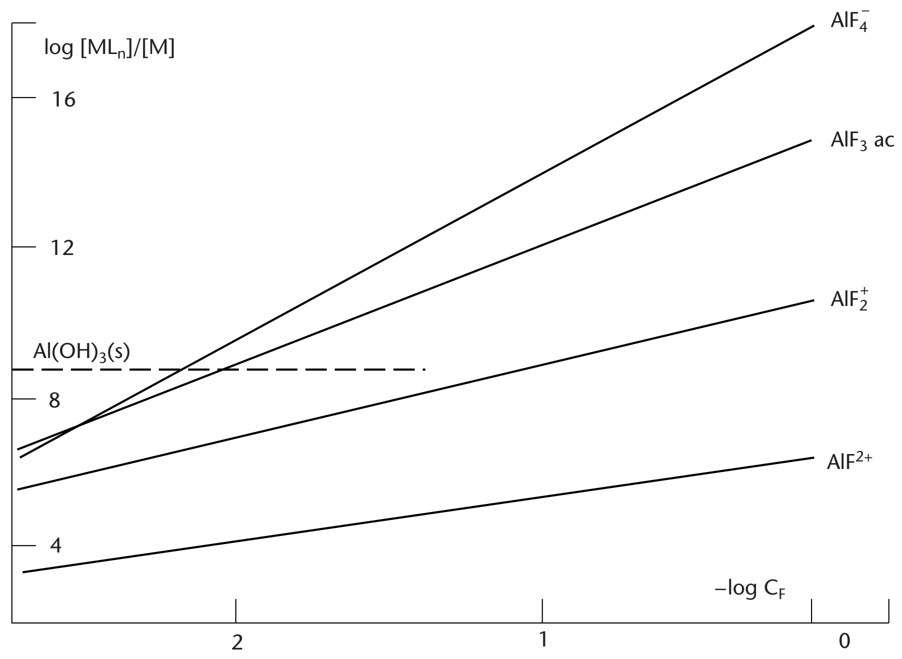


FIGURA 7.18b Diagrama logarítmico del sistema Al^{3+}-F^- a pH = 6.

$$\log \frac{\{Al(OH)_3(s)\}}{[Al^{3+}]} = 32{,}6 + 3(-14) + 3 \times 6 = 8{,}6$$

Esta ecuación, también ha sido representada en la Fig. 7.18b.

EJEMPLO ■ 7.24

Como en la disolución del problema anterior existe una cantidad moderada de la especie HF ac podremos suponer que presentará características de líquido corrosivo, difícil de almacenar. Por ello, sería conveniente neutralizar el ácido débil HF ac, añadiendo NaOH concentrado hasta llegar a pH = 6. Si en estas condiciones las concentraciones totales de Al^{3+} y F^- se mantienen prácticamente constantes, determinar la concentración de los distintos complejos.

Para plantear este problema, tendremos en cuenta el diagrama de la Fig. 7.18b y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Composición de la disolución.* Para determinar la composición de la disolución problema, haremos lo siguiente.
i. Posición de equilibrio. Viene determinada por los siguientes valores

$$C_F = 0{,}5 \qquad y \qquad \log C_F = -0{,}30$$

ii. Cálculo de las concentraciones. Una vez conocida la abscisa del punto de equilibrio, vemos en el diagrama que la especie AlF_4^- es mayoritaria y predomina sobre todas las otras. Además se encuentra más de 1,3 unidades logarítmicas por encima de la línea inmediatamente inferior, la de la especie AlF_3 ac. Por ello, podremos escribir la ecuación del balance de masas de la siguiente forma

$$C_{Al} = [AlF_4^-] = 10^{-3}$$

Entonces, a partir de las ecuaciones del balance de masas, tendremos

$$[HF\ ac] + [F^-] = C_F - 4\ [AlF_4^-] = 0{,}5 - 4 \cdot 10^{-3} = 0{,}5\ mol \cdot dm^{-3}$$

Ahora la concentración de ion HF ac se determinará a partir de la siguiente expresión

$$[HF\ ac](1 + ß_{a1}^{-1}[H^+]^{-1}) = 0{,}5$$

de donde $$[HF\ ac] = \frac{0{,}5}{ß_{a1}^{-1}[H^+]^{-1}} = \frac{0{,}5}{1 + 10^{0{,}8}} = 6{,}8 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

y $$[F^-] = 0{,}5 - 6{,}8 \cdot 10^{-2} = 0{,}432\ mol \cdot dm^{-3}$$

Estos resultados nos indican que el proceso de neutralización ha transformado prácticamente todo el HF ac en F^- y la disolución resultante habrá perdido su carácter corrosivo.

EJEMPLO ■ 7.25

Tenemos una disolución de Al^{3+} a pH = 1 ($C_{Al} = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$) y le añadimos ion F^- y NaOH con la intención de formar la especie AlF_4^-. De esta forma, podremos pasar la disolución a través de un intercambiador iónico y recuperar el metal del agua. Si para llevar a cabo esta operación es importante que exista un 90% del metal en forma de AlF_4^-, ¿cuál será

la concentración total mínima de ion F^- necesaria para llevar a cabo esta operación?

Para realizar este ejercicio tendremos en cuenta la Fig, 7.18b y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio*. Esta posición se determinará a partir de las condiciones experimentales del problema. Así, si el grado de formación de la especie principal AlF_4^- tiene que ser el 90%, el diagrama nos ayudará a decir que el resto del metal estará en la especie AlF_3 ac, ya que las concentraciones de las especies Al^{3+}, AlF^{2+} y AlF_2^+ se pueden considerar despreciables.

En estas condiciones, diremos que todo el Al está repartido entre las especies complejas superiores y podemos suponer que se cumple lo siguiente

$$100 \times \alpha_{AlF_4^-} = \frac{[AlF_4^-]}{C_{Al}} \times 100 = 90$$

$$100 \times \alpha_{AlF_3\ ac} = \frac{[AlF_3\ ac]}{C_{Al}} \times 100 = 10$$

Dividiendo ahora ambas expresiones, tendremos

$$\frac{[AlF_4^-]}{[AlF_3\ ac]} = 9$$

y tomando logaritmos y dividiendo por la concentración de la especie de referencia, Al^{3+},

$$\log \frac{[AlF_4^-]}{[Al^{3+}]} - \log \frac{[AlF_3\ ac]}{[Fe^{3+}]} = \log 9 = 0{,}95$$

Esta expresión nos indica que la posición de equilibrio se encuentra en el punto donde la diferencia entre las líneas que representan las dos especies es 0,95. Es decir en el punto de abscisa $\log [F^-] = -1{,}25$.

Entonces, para que se cumplan los requisitos exigidos en el problema, la concentración total mínima de ion F^- debe ser aproximadamente 0,056 $mol \cdot dm^{-3}$.

7.21.3 Sistema Cd^{2+}-CN^-

Para estudiar este sistema tendremos en cuenta el siguiente conjunto de reacciones

$$\begin{aligned}
Cd^{2+} + CN^- &= CdCN^+ && \log ß_1 = 5{,}3 \\
Cd^{2+} + 2\ CN^- &= Cd(CN)_2\ ac && \log ß_2 = 10{,}6 \\
Cd^{2+} + 3\ CN^- &= Cd(CN)_3^- && \log ß_3 = 15{,}3 \\
Cd^{2+} + 4\ CN^- &= Cd(CN)_4^{2-} && \log ß_4 = 18{,}9 \\
Cd^{2+} + 2\ OH^- &= Cd(OH)_2(s) && \log ß_{so} = 16 \\
CN^- + H^+ &= HCN && \log ß_{a1} = 9{,}3
\end{aligned} \qquad (7.63)$$

Ahora, considerando que pH = 8, podremos desarrollar las siguientes etapas.

1. *Diagrama logarítmico*. El diagrama contendrá las líneas de los diferentes complejos cianurados y, además, la línea de referencia Cd^{2+} y la que corresponde al compuesto $Cd(OH)_2(s)$.

a. *Formación de especies complejas*. Para obtener las ecuaciones de las distintas líneas del diagrama, consideraremos la ec. (7.58) y, entonces, podremos obtener la siguiente expresión general

Línea Cd^{2+} referencia

Línea $Cd(CN)_n^{(2-n)+}$ $$\log \frac{[Cd(CN)_n^{(2-n)+}]}{[Cd^{2+}]} =$$

$$= \log ß_n - n \log (1 + ß_{a1}[H^+]) + n \log [CN^-]$$

Y, como pH = 8, podremos obtener la siguiente expresión

$$\log (1 + ß_{a1}[H^+]) = \log ß_{a1}[H^+] = \log ß_1 - pH = 1{,}3$$

y si, finalmente, consideramos que n = 1 a 4, sustituyendo los valores de las diferentes constantes $ß_n$, llegamos a las siguientes ecuaciones

Línea $CdCN^+$ $$\log \frac{[CdCN^+]}{[Cd^{2+}]} = 4{,}0 + \log [CN^-]$$

Línea $Cd(CN)_2$ ac $$\log \frac{[Cd(CN)_2 \text{ ac}]}{[Cd^{2+}]} = 8{,}0 + 2 \log [CN^-]$$

Línea $Cd(CN)_3^-$ $$\log \frac{[Cd(CN)_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 11{,}4 + 3 \log [CN^-]$$

Línea $Cd(CN)_4^{2-}$ $$\log \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 13{,}7 + 4 \log [CN^-]$$

que han sido representadas en la Fig. 7.19.

b. *Formación del compuesto sólido*. La ecuación de la línea que representa el compuesto sólido ha sido obtenida a partir de la ec. (7.60) de la siguiente forma

$$\log \frac{\{Cd(OH)_2(s)\}}{[Cd^{2+}]} = \log ß_{so} + 2 \log K_w + 2 \text{ pH} = 4$$

Esta línea también ha sido representada en el diagrama logarítmico de la Fig. 7.19.

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos muestra la evolución de las concentraciones de las distintas especies en función de la concentración total de ion CN^-. Así, podemos ver que a partir de $C_{CN} \approx 10^{-3}$ la disolución es completamente homogénea. A partir de este punto, las concentraciones de los distintos complejos aumentan progresivamente y al principio se observa el predominio de los complejos $Cd(CN)_2$ ac y $Cd(CN)_3^-$. En la zona $10^{-2} \leq C_{CN} \leq 10^{-1}$ $mol \cdot dm^{-3}$ predominarán los complejos superiores, y la especie $Cd(CN)_4^{2-}$ sólo predominará a partir de $pCN > 10^{-1}$ $mol \cdot dm^{-3}$. Por otra parte, la línea puntea-

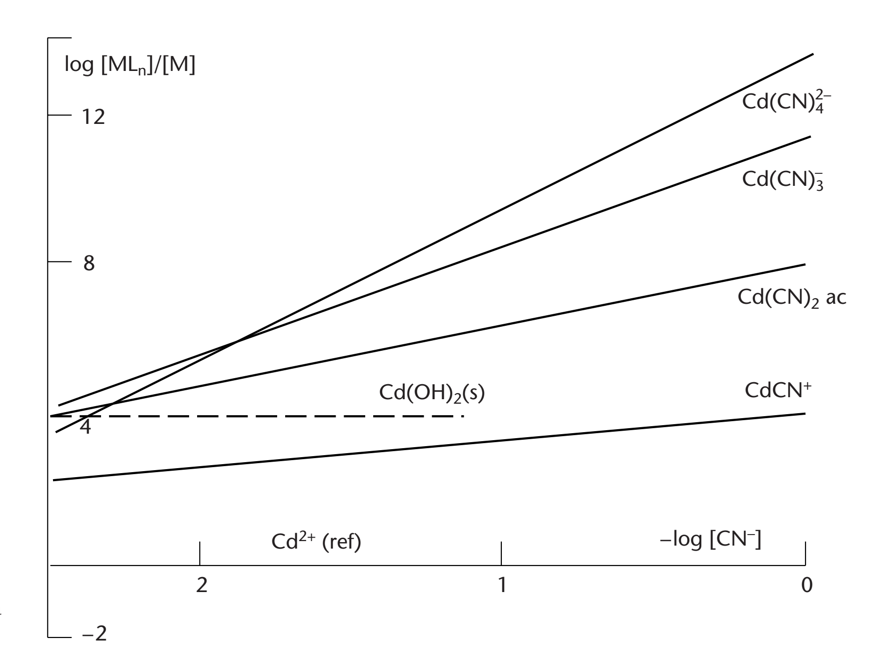


FIGURA 7.19 Diagrama logarítmico del sistema Cd^{2+}-CN^- a pH = 8.

da nos indica que la especie sólida $Cd(OH)_2(s)$ es prácticamente despreciable y nunca se cumplirá la condición (7.37).

EJEMPLO ■ 7.26

Tenemos una muestra que procede de una industria galvánica que contiene Cd^{2+} y CN^- a pH = 8. Realizamos el análisis de la muestra y obtenemos como resultado que $C_{Cd} = 10^{-2}$ $C_{CN} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol · dm^{-3}.

a. Calcular la composición de esta disolución.

b. ¿Qué cantidad de HCN ac y CN^- (en mg/L) podremos encontrar en esta muestra?

Para realizar este ejercicio utilizaremos el diagrama logarítmico de la Fig. 7.19.

a. *Cálculo de la composición*. Para determinar la composición de la disolución problema, haremos las siguientes consideraciones.

i. Posición de equilibrio. Como conocemos la concentración total de ligando, C_{CN}, el punto de equilibrio vendrá determinado por la siguiente expresión

$$-\log\ C_{CN} = -\log\ 5 \cdot 10^{-2} = 1{,}30$$

ii. Cálculo de las concentraciones. Si ahora nos colocamos en el punto de abscisa log $C_{CN} = -1{,}30$ del diagrama logarítmico, veremos que las concentraciones de las especies $CdCN^+$ y $Cd(CN)_2$ ac se pueden considerar despreciables y, además, podremos obtener las siguientes relaciones

$$\log \frac{[Cd(CN)_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 7{,}5 \qquad \frac{[Cd(CN)_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 10^{7,5}$$

$$\log \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 8{,}5 \qquad \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{8,5}$$

Y, a partir de estas expresiones, la concentración de ion Cd^{2+} se calculará como sigue

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cd}}{10^{7,5} + 10^{8,5}} = 2,8 \cdot 10^{-11}\ mol \cdot dm^{-3}$$

A partir de este valor, las concentraciones de las distintas especies serán

$$[Cd(CN)_3^-] = [Cd^{2+}] \times 10^{7,5} = 8,9 \cdot 10^{-4}$$
$$[Cd(CN)_4^{2-}] = [Cd^{2+}] \times 10^{8,5} = 8,9 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

b. Finalmente, para hacer una estimación de la cantidad del ion CN^- en la disolución problema, escribiremos la ecuación del balance de masas del ligando de la siguiente forma

$$[CN^-] + [HCN\ ac] = C_{CN} - (3\ [Cd(CN)_3^-] + 4\ [Cd(CN)_4^{2-}])$$
$$= 5 \cdot 10^{-2} - (3 \times 8,9 \cdot 10^{-4} + 4 \times 8,9 \cdot 10^{-3}) \approx 1,2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Y, a partir de este valor, las concentraciones individuales de CN^- y HCN ac se determinarán de la siguiente forma

$$[CN^-] + [HCN\ ac] = C_{CN}(1 + ß_{a1}[H^+]) = 1,2 \cdot 10^{-2}$$
$$[CN^-] = \frac{[CN^-] + [HCN\ ac]}{1 + ß_{a1}[H^+]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{1 + 10^{9,3} \cdot 10^{-8}} = 5,7 \cdot 10^{-4}$$
$$[HCN\ ac] = 1,2 \cdot 10^{-2} - 5,7 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Para expresar las concentraciones de las especies CN^- y HCN ac, haremos lo siguiente

$$mg/L\ de\ CN^- = 5,7 \cdot 10^{-4} \times 10^3 \times 26 = 14,8$$
$$mg/L\ de\ HCN\ ac = 1,1 \times 10^{-2} \times 10^3 \times 27 = 297$$

Estos resultados nos indican que la disolución problema tiene una cantidad grande de CN^- y HCN ac. Por ello, tiene que ser conservada con mucho cuidado ya que es potencialmente peligrosa para el medio.

3. *Efecto de la dilución*. Una de las formas más sencillas de disminuir el efecto de muchos contaminantes sobre el medio es reducir su concentración mediante la adición de agua. De hecho, muchas industrias pueden ajustar las concentraciones de las especies químicas a los valores legales simplemente almacenando los mismos residuos en tanques de volumen cada vez mayor. Este proceso, casi elemental, es generalmente beneficioso ya que si las disoluciones son diluidas son siempre más fáciles de tratar y, evidentemente, menos nocivas.

Desde el punto de vista químico, antes de hacer una operación de este tipo se debe hacer un estudio de la evolución del sistema que se va a tratar, ya que la dilución puede producir desplazamientos en las reacciones que tienen lugar en el sistema y facilitar o dificultar la aparición de determinadas especies.

EJEMPLO ■ 7.27

La disolución del problema anterior se mezcla con agua de forma que el volumen total de la disolución aumenta 10 veces. Entonces, cuando haya finalizado el proceso de mezcla y se alcance el equilibrio, tendremos los siguiente valores de concentración, $C_{Cd} = 10^{-3}$ y $C_{CN} = 5 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot dm^{-3}$ y pH = 8. Calcular la composición de la disolución después de la dilución.

Para resolver este problema tendremos en cuenta la Fig. 7.19 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio*. Esta posición viene definida de la siguiente forma

$$C_{CN} = 5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3} \qquad y \qquad \log C_{CN} = -2{,}3$$

b. Cálculo de las concentraciones. Si tenemos en cuenta el diagrama de la Fig. 7.19, podremos obtener los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[Cd(CN)_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 3{,}4 \qquad y \qquad \frac{[Cd(CN)_2\ ac]}{[Cd^{2+}]} = 10^{3,4}$$

$$\log \frac{[Cd(CN)_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 4{,}5 \qquad \frac{[Cd(CN)_3^-]}{[Cd^{2+}]} = 10^{4,5}$$

$$\log \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 4{,}5 \qquad \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{4,5}$$

A partir de estos valores,

$$[Cd^{2+}] = \frac{10^{-3}}{1 + 10^{3,4} + 10^{4,5} + 10^{4,5}} = 1{,}5 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Y las concentraciones de los distintos complejos se calcularán mediante las siguientes expresiones

$$[Cd(CN)_2\ ac] = [Cd^{2+}] \times 10^{3,4} = 3{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$[Cd(CN)_3^-] = [Cd^{2+}] \times 10^{4,5} = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$$

$$[Cd(CN)_4^{2-}] = [Cd^{2+}] \times 10^{4,5} = 4{,}7 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Para determinar la cantidad de CN^- libre en la disolución problema, utilizaremos la siguiente expresión de la ecuación del balance de masas,

$$[CN^-] + [HCN\ ac] = C_{CN} - (2 \times 3{,}8 \cdot 10^{-5} + 3 \times 4{,}7 \cdot 10^{-4} + 4 \times 4{,}7 \cdot 10^{-4}) = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

A partir de este valor, tendremos

$$[CN^-] = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-3}}{1 + 10^{9,3} \cdot 10^{-8}} = 4{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$[HCN\ ac] = 9{,}5 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Para expresar las concentraciones de las especies CN^- y HCN ac, haremos lo siguiente

$$\text{mg/L de } CN^- = 4{,}8 \cdot 10^{-5} \times 10^3 \times 26 = 1{,}25$$
$$\text{mg/L de HCN ac} = 9{,}5 \cdot 10^{-4} \times 10^3 \times 27 = 25{,}6$$

Estos resultados nos confirman que al efectuar la dilución de una muestra se produce una reducción de las concentraciones de cianuro libre y de cianuro complejado aunque la cantidad total de cianuro sea la misma.

7.21.4 Sistema Cu^{2+}-NH_3

Para estudiar ese sistema tendremos en cuenta el siguiente conjunto de reacciones

$$\begin{aligned}
Cu^{2+} + NH_3 &= CuNH_3^{2+} & \log ß_1 &= 4{,}3 \\
Cu^{2+} + 2\ NH_3 &= Cu(NH_3)_2^{2+} & \log ß_2 &= 7{,}6 \\
Cu^{2+} + 3\ NH_3 &= Cu(NH_3)_3^{2+} & \log ß_3 &= 10{,}5 \\
Cu^{2+} + 4\ NH_3 &= Cu(NH_3)_4^{2+} & \log ß_4 &= 12{,}8 \\
Cu^{2+} + 2\ OH^- &= Cu(OH)_2(s) & \log ß_{so} &= 18{,}6 \\
NH_3 + H^+ &= NH_4^+ & \log ß_{a1} &= 9{,}3
\end{aligned} \qquad (7.64)$$

Ahora, consideraremos el comportamiento de este sistema a dos valores diferentes de pH.

Caso 1. Sistema a pH = 10.

Para desarrollar ese ejercicio haremos las siguientes consideraciones.

1. *Diagrama logarítmico*. Como siempre, representaremos las líneas de los diferentes complejos y la línea del compuesto sólido.

a. *Formación de complejos*. Partimos de la ec. (7.58) y, si elegimos el ion Cu^{2+} como especie de referencia, llegamos a la siguiente expresión general

línea Cu^{2+} referencia

línea $Cu(NH_3)_n^{2+}$
$$\log \frac{[Cu(NH_3)_n^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \log ß_n - n \log (1 + ß_{a1}[H^+]) + n \log C_{NH_3} \qquad (7.65)$$

Ahora bien, como pH = 10, $\log (1 + ß_1[H^+]) = 0$ y, dando al coeficiente n valores de 1 a 4 y teniendo en cuenta los valores de las distintas constantes de equilibrio, llegamos a las siguientes expresiones

línea $CuNH_3^{2+}$
$$\log \frac{[CuNH_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 4{,}3 - pC_{NH_3}$$

línea $Cu(NH_3)_2^{2+}$
$$\log \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 7{,}6 - 2\ pC_{NH_3}$$

línea $Cu(NH_3)_3^{2+}$ $$\log \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10{,}5 - 3\ pC_{NH_3}$$

línea $Cu(NH_3)_4^{2+}$ $$\log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 12{,}8 - 4\ pC_{NH_3}$$

El diagrama logarítmico del sistema se muestra en la Fig. 7.20a.

b. *Formación del compuesto sólido*. Teniendo en cuenta la ec. (7.60), podremos obtener las siguientes expresiones

$$\log \frac{\{Cu(OH)_2(s)\}}{[Cu^{2+}]} = \log ß_{so} + 2 \log K_w + 2\ pH = 10{,}6$$

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos indica la formación de 4 complejos catiónicos de fuerza moderada a alta. Ahora bien, no sabemos donde empieza la zona homogénea y, por ello, haremos lo siguiente.

a. *Zona homogénea*. Para determinar la zona del diagrama donde sólo se producen reacciones de complejación, consideraremos que $C_{Cu} = 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$. Entonces, la ec. (7.37) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} - \log \frac{\{Cu(OH)_2(s)\}}{[Cu^{2+}]} = \log C_{Cu} = -2$$

Esta condición se cumple cuando $\log C_{NH_3} = -1$ y, entonces, tendremos que $C_{NH_3} \approx 0{,}1\ mol \cdot dm^{-3}$. Por ello, la zona homogénea se extiende hacia la zona de la derecha del diagrama donde $C_{NH_3} > 0{,}1\ mol \cdot dm^{-3}$.

En esta zona, vemos el predominio de las especies $Cu(NH_3)_3^{2+}$ y $Cu(NH_3)_4^{2+}$ mientras que la especie $Cu(NH_3)_2^{2+}$ contribuye muy poco al cumplimiento de las ecuaciones del balance de masas del metal. A partir de $C_{NH_3} = 0{,}1\ mol \cdot dm^{-3}$, las especies con más grupos NH_3 son las únicas representativas y presuponen el 100% del metal disuelto.

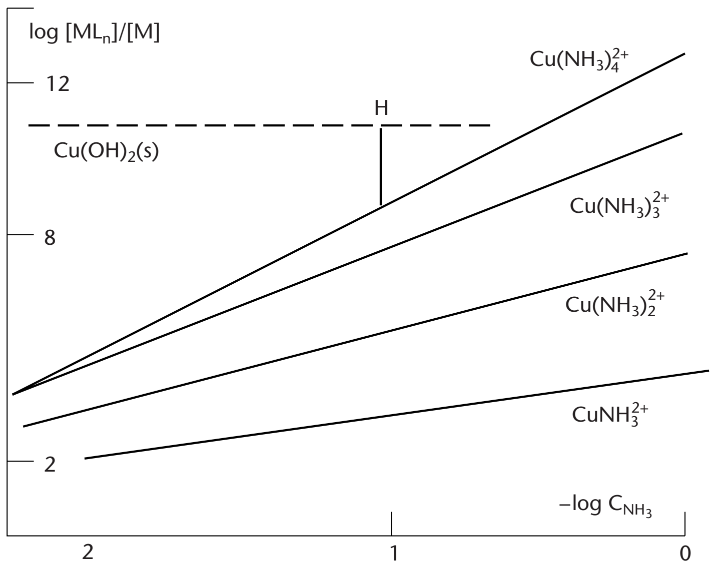


FIGURA 7.20a Diagrama logarítmico del sistema Cu^{2+}-NH_3 a pH = 10.

EJEMPLO ■ 7.28

Tenemos una disolución que contiene ion Cu^{2+} ($C_{Cu} = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}) y le añadimos NH_3. De esas forma, cuando se alcanza el equilibrio C_{NH_3} = 0,6 mol · dm^{-3} y pH = 10. Calcular la composición de la mezcla en el equilibrio.

Para resolver este problema, tendremos en cuenta la Fig. 7.20a y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Posición de equilibrio*. La posición de equilibrio viene determinada por el valor de la concentración total del ligando. Entonces, tendremos

$$C_{NH_3} = 0{,}6 \qquad \text{y} \qquad \log C_{NH_3} = -0{,}22$$

b. *Cálculo de las concentraciones*. Una vez conocido el valor de la abscisa, las ordenadas correspondientes a las distintas líneas serán

$$\log \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10 \qquad \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{10}$$

$$\log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 12 \qquad \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{12}$$

En estas condiciones, la concentración de ion Cu^{2+} será

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_{Cu}}{10^{10} + 10^{12}} = 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Y, con este valor, las concentraciones de las distintas especies se calcularán a partir de las siguientes expresiones

$$[Cu(NH_3)_3^{2+}] = [Cu^{2+}] \times 10^{10} = 10^{-4}$$

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = [Cu^{2+}] \times 10^{12} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Si ahora calculamos el grado de formación de la especie $Cu(NH_3)_3^{2+}$, tendremos

$$\alpha_{Cu(NH_3)_3^{2+}} = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{C_{Cu}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 0{,}01$$

Estos resultados nos indican que la especie $Cu(NH_3)_3^{2+}$ sólo representa un 1% del metal total, mientras que la especie predominante $Cu(NH_3)_4^{2+}$ representará el 99%.

Sistema a pH = 7,5.

Para estudiar los equilibrios de complejación en un medio casi neutro haremos lo siguiente.

1. *Diagrama logarítmico*. Teniendo en cuenta la expresión (7.58), podremos utilizar las siguientes expresiones.

a. *Formación de complejos*. Partiremos de las siguientes ecuaciones generales

Línea Cu^{2+} referencia

Línea $Cu(NH_3)_n^{2+}$ $\log \frac{[Cu(NH_3)_n^{2-}]}{[Cu^{2+}]} =$

$$= \log ß_n - n \log (1 + ß_{a1}[H^+]) + n \log C_{NH_3}$$

Y, si consideramos que pH = 7,5,

$$\log (1 + ß_{a1}[H^+]) = \log ß_{a1}[H^+] = \log ß_1 - pH = 1{,}8$$

Si damos al coeficiente n valores de 1 a 4 y consideramos los valores de $ß_n$, obtendremos las siguientes expresiones

Línea $CuNH_3^{2+}$ $\log \frac{[CuNH_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 2{,}5 - pC_{NH_3}$

Línea $Cu(NH_3)_2^{2+}$ $\log \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 4{,}0 - 2\ pC_{NH_3}$

Línea $Cu(NH_3)_3^{2+}$ $\log \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 5{,}1 - 3\ pC_{NH_3}$

Línea $Cu(NH_3)_4^{2+}$ $\log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 5{,}6 - 4\ pC_{NH_3}$

El diagrama del sistema se muestra en la Fig. 7.20b.

b. *Formación del compuesto sólido*. Teniendo en cuenta la ec. (7.60), podremos obtener las siguientes expresiones

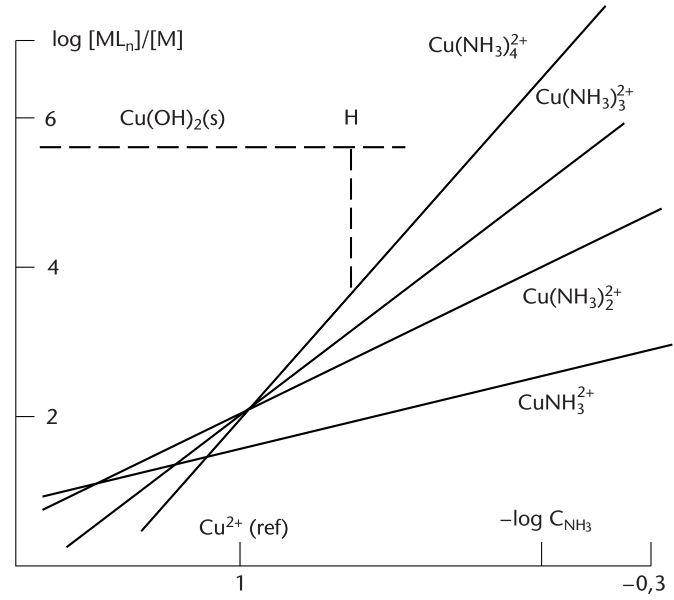


FIGURA 7.20b Diagrama logarítmico del sistema Cu^{2+}-NH_3 a pH = 7,5.

$$\log \frac{\{Cu(OH)_2(s)\}}{[Cu^{2+}]} = \log ß_{so} + 2 \log K_w + 2\ pH = 5{,}6$$

2. *Estudio del diagrama*. El diagrama nos indican la formación de 4 complejos iónicos de fuerza moderada ya que las condiciones de acidez del medio dificultan las reacciones de complejación.

a. *Zona homogénea*. Para determinar la zona del diagrama donde sólo se producen reacciones de complejación, consideraremos que $C_{Cu} = 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$. Entonces, la ec. (7.37) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} - \log \frac{\{Cu(OH)_2(s)\}}{[Cu^{2+}]} = \log C_{Cu} = -2$$

Esta condición se cumple cuando $\log C_{NH_3} \approx -0{,}60$ y, entonces, tendremos que $C_{NH_3} = 0{,}25\ mol \cdot dm^{-3}$. Por ello, la zona homogénea se extiende hacia la zona de la derecha del diagrama donde $C_{NH_3} > 0{,}25\ mol \cdot dm^{-3}$. A partir de este valor de C_{NH_3}, las especies con más grupos NH_3 son las únicas representativas y suponen el 100% del metal disuelto.

EJEMPLO ■ 7.29

Partimos de la disolución de ion Cu^{2+} a pH = 10 del problema anterior. En una operación de neutralización añadimos HCl concentrado para que no varíen prácticamente las concentraciones totales de Cu^{2+} y NH_3. Si cuando se alcanza el equilibrio el pH es 7,5, entonces:
a. Calcular la composición de la disolución.
b. ¿Qué reacción se ha producido al pasar de pH 10 a 7,5?

Para resolver este ejercicio tendremos en cuenta el diagrama de la Fig. 7.20b.

a. *Composición de la disolución*. Para calcular las concentraciones de los diferentes complejos haremos lo siguiente.
i. Posición de equilibrio. La posición de equilibrio viene determinada por el valor de la concentración total del ligando. Entonces, tendremos

$$C_{NH_3} = 0{,}6 \qquad y \qquad \log C_{NH_3} = -0{,}22$$

ii. Cálculo de las concentraciones. Una vez conocido el valor de la abscisa, las ordenadas correspondientes a las distintas líneas serán

$$\log \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 3{,}5 \qquad \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{3{,}5}$$

$$\log \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 4{,}5 \qquad \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{4{,}5}$$

$$\log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 4{,}8 \qquad \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{4{,}8}$$

En estas condiciones, la concentración de ion Cu^{2+} será

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_{Cu}}{10^{3{,}5} + 10^{4{,}5} + 10^{4{,}8}} = 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Teniendo en cuenta este valor, las concentraciones de las distintas especies se calcularán a partir de las siguientes expresiones

$$[Cu(NH_3)_2^{2+}] = [Cu^{2+}] \times 10^{3,5} = 3,2 \cdot 10^{-4}$$
$$[Cu(NH_3)_3^{2+}] = [Cu^{2+}] \times 10^{4,5} = 3,2 \cdot 10^{-3}$$
$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = [Cu^{2+}] \times 10^{4,8} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b. *Proceso de neutralización*. Estos resultados nos indican que al añadir HCl la concentración de la especie $Cu(NH_3)_4^{2+}$ disminuye, mientras que las de las especies $Cu(NH_3)_3^{2+}$ y $Cu(NH_3)_2^{2+}$ aumentan claramente. De hecho, si calculamos los porcentajes de metal en las distintas especies tendremos los siguientes valores

$$\% \text{ en Cu} \qquad Cu(NH_3)_4^{2+} = 63$$
$$Cu(NH_3)_3^{2+} = 31,6$$
$$Cu(NH_3)_2^{2+} = 3,2$$

Ahora bien, como antes de la neutralización la especie $Cu(NH_3)_4^{2+}$ representaba el 99% del Cu disuelto, podremos decir que las reacciones de complejación se han ido desplazando hacia la izquierda facilitando la formación de especies con menor número de moléculas de ligando. Consecuentemente, la concentración de la especie protonada NH_4^+, aumentará.

EJEMPLO ■ 7.30

En un pequeño almacén de productos químicos se produce un accidente y se ponen en contacto los compuestos $Cu(NO_3)_2(s)$, $NH_4Cl(s)$ y HCl en disolución. Para neutralizar el ácido se agrega NaOH a la mezcla y posteriormente se añade agua y se elimina al exterior por la alcantarilla. Supondremos que después de realizar las operaciones el volumen total de agua es de 100 L, pH = 7,5, $C_{Cu} = 10^{-1}$ y $C_{NH_3} = 0,72$ mol · dm^{-3}.

a. ¿Qué composición tendrá la mezcla?

b. ¿Qué cantidad de especies contaminantes con Cu y N hemos introducido en el sistema de alcantarillado?

Para resolver este problema tendremos en cuenta el diagrama logarítmico de la Fig. 7.20b y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Composición de la mezcla*. Una vez que la mezcla alcanza el equilibrio, se habrán producido las siguientes reacciones

$$Cu(NO_3)_3(s) + H_2O = Cu^{2+} + NO_3^-$$
$$HCl = H^+ + Cl^-$$
$$H^+ + NaOH = H_2O + Na^+$$

y, además, las reacciones en la ec. (7.64). Esto nos indica que si tenemos en cuenta las especies que contienen Cu y N, podremos decir que en la mezcla, existirán las siguientes especies

especies en disolución Cu^{2+}, NO_3^-, NH_4^+, NH_3, $Cu(NH_3)_n^{2+}$

i. Posición de equilibrio. Cuando se ha producido la mezcla de reactivos tendremos, $C_{NH_3} = 0{,}72 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ y $\log C_{NH_3} = -0{,}14$.

ii. Cálculo de las concentraciones. Una vez situados en la posición de equilibrio, el diagrama nos proporcionará los siguientes valores de ordenadas

$$\log \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 4{,}7 \qquad \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{4{,}7}$$

$$\log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 5{,}0 \qquad \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{5{,}0}$$

En estas condiciones, la concentración de ion Cu^{2+} será

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_{Cu}}{10^{4{,}7} + 10^{5{,}0}} = 6{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Con este valor, las concentraciones de las distintas especies se calcularán a partir de las siguientes expresiones

$$[Cu(NH_3)_3^{2+}] = [Cu^{2+}] \times 10^{4{,}7} = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$$

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = [Cu^{2+}] \times 10^{5{,}6} = 6{,}8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Para determinar la concentración libre de NH_3 + NH_4^+, escribiremos la ecuación del balance de masas del ligando de la siguiente forma

$$[NH_4^+] + [NH_3] = C_{NH_3} - 3\,[Cu(NH_3)_3^{2+}] + 4\,[Cu(NH_3)_4^{2+}] =$$

$$= 0{,}72 - (3 \times 3{,}3 \cdot 10^{-2} + 4 \times 6{,}8 \cdot 10^{-2}) = 0{,}33 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A partir de estos resultados, las concentraciones individuales de NH_4^+ y NH_3 se determinarán de la siguiente forma

$$[NH_4^+](1 + ß_{a1}^{-1}[H^+]^{-1}) = 0{,}33$$

$$[NH_4^+] = \frac{0{,}33}{1 + ß_{a1}^{-1}[H^+]^{-1}} = \frac{0{,}33}{1 + 10^{-9{,}3} \cdot 10^{7{,}5}} = 0{,}325$$

$$[NH_3] = 0{,}33 - 0{,}325 = 0{,}005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b. Finalmente, para tener una idea aproximada de las especies químicas que pasan al sistema de alcantarillado, haremos los siguientes razonamientos.

i. Cálculo total. En una primera aproximación, sabemos que en la disolución tratada las concentraciones totales son $C_{Cu} = 0{,}1$, $C_{NO_3^-} = 0{,}2$ y $C_{NH_3} = 0{,}72 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Esto es equivalente a 0,1 mol/L de átomos de Cu y 0,92 moles/L de átomos de N. Si ahora expresamos estas cantidades en gramos y tenemos en cuenta que hemos vertido 100 L de disolución al alcantarillado, podremos decir que hemos trasladado al medio las siguientes cantidades

$$Cu = 0{,}1 \times 65{,}5 \times 100 = 655 \text{ g de Cu}$$

$$N = 0{,}92 \times 14 \times 100 = 1288 \text{ g de N}$$

ii. Cálculo y especiación. Los cálculos desarrollados nos proporcionan una descripción total que no nos informa del estado de los distintos compues-

tos de Cu y N. Por ello, si consideramos los resultados que hemos obtenido anteriormente, podemos hacer una descripción en función de la especiación del sistema. Así, podremos escribir lo siguiente.

Especies con Cu:

libre $[Cu^{2+}] = 6{,}7 \cdot 10^{-7} = 6{,}7 \cdot 10^{-7}$ mol/L de Cu

$= 6{,}7 \cdot 10^{-7} \cdot 65{,}5$ g/L

complejado $[Cu(NH_3)_3^{2+}] = 3{,}3 \cdot 10^{-2} = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol/L de Cu

$= 3{,}3 \cdot 10^{-2} \times 65 = 2{,}16$ g/L

$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 6{,}8 \cdot 10^{-2} = 6{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol/L de Cu

$= 6{,}8 \cdot 10^{-2} \times 65{,}5 = 4{,}45$ g/L

Finalmente, si consideramos los resultados obtenidos y que $V_{tot} = 100$ L, podremos decir que la cantidad de cobre arrojado al exterior será

$$\text{átomos de Cu} = 216 + 445 = 661 \text{ g}$$

Especies con N:

$$[NH_4^+] = 0{,}325 = 0{,}325 \text{ mol/L de N} = 0{,}325 \times 14 =$$
$$= 4{,}55 \text{ g/L de N}$$
$$[NH_3] = 0{,}005 = 0{,}005 \text{ mol/L de N} = 0{,}005 \times 14 =$$
$$= 0{,}07 \text{ g/L de N}$$
$$[NO_3^-] = 0{,}2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0{,}2 \text{ mol/L de N} = 0{,}2 \times 14 =$$
$$= 2{,}8 \text{ g/L de N}$$
$$[Cu(NH_3)_3^{2+}] = 3{,}3 \cdot 10^{-2} = 3 \cdot (3{,}3 \cdot 10^{-2}) \text{ mol/L de N} = 10^{-1} \times 14 =$$
$$= 1{,}4 \text{ g/L de N}$$
$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 6{,}8 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot (6{,}8 \cdot 10^{-2}) \text{ mol/L de N} = 0{,}27 \times 14 =$$
$$= 3{,}8 \text{ g/L de N}$$

Finalmente, si consideramos los resultados obtenidos y que $V_{tot} = 100$ L, podremos decir que la cantidad de nitrógeno arrojado al exterior será

$$\text{átomos de N} = 455 + 7 + 280 + 140 + 380 = 1262 \text{ g} \approx 1288 \text{ g de N}$$

Este último método, aunque puede ser algo más inexacto que el modelo total, nos proporciona una descripción de la participación y estado de las especies en el proceso.

7.22 ■ Influencia de las reacciones de complejación en la solubilidad

En este apartado estudiaremos las variaciones de la solubilidad de un compuesto sólido cuando se encuentra en equilibrio con una disolución que contiene un ligando complejante.

Por razones didácticas, trataremos primeramente un caso en el que existe un precipitado $MX_n(s)$ en equilibrio con disoluciones que contiene cantidades variables del anión X^-, que forma el precipitado y que, en este contexto, se

comporta también como un ligando complejante. Como sistemas modelo hemos elegido los iones Ag^+ y Tl^+, Hg_2^{2+}, etc., que forman compuestos poco solubles con los iones Cl^-, Br^-, SCN^-, etc., y que se redisuelven parcial o totalmente en presencia de un exceso de ligando.

Estos aniones son bases de ácidos fuertes o de ácidos débiles de gran fuerza, que permanecen prácticamente disociados en el intervalo $0 < pH < 14$. Por ello, podemos considerar que la solubilidad de los distintos compuestos es independiente del pH de la disolución problema.

En la segunda parte estudiaremos la solubilidad de compuestos sólidos del tipo $MX_n(s)$ en presencia de ligandos que son diferentes del anión que forma el precipitado.

Así, como ejemplos típicos trataremos primeramente el caso de los compuestos $MX_n(s)$ en presencia de los ligandos $S_2O_3^{2-}$ y NH_3 y posteriormente estudiaremos la evolución de la solubilidad de los hidróxidos metálicos en presencia de diferentes ligandos protolíticos a pH constante.

Finalmente, es de señalar que en todos los sistemas que estudiamos existe un exceso de metal, por ello, $C_M > C_L$ y, según lo dicho en la última parte del apartado 7.15.1, nos encontraremos en una zona heterogénea donde siempre hay un compuesto sólido en equilibrio con uno o varios complejos.

7.23 ■ Solubilidad del compuesto $MX_n(s)$ en presencia del ion común X^-

Se sabe que muchos precipitados del tipo $MX_n(s)$ se disuelven parcial o totalmente cuando se añade un exceso de ion X^-. Este hecho ha sido explicado suponiendo que la disolución del compuesto sólido se produce a través de una reacción química, que da lugar a la formación de especies complejas del tipo $MX_r^{(m-r)+}$. Es decir, tienen lugar las siguientes reacciones

Solubilidad $\quad MX_n(s) = M^{m+} + nX^- \quad K_{so} \quad$ **(7.66)**

Complejación $\quad M^{m+} + rX^- = MX_r^{(m-r)+} \quad ß_r$

Por ello, el proceso de disolución del precipitado podrá expresarse mediante la siguiente reacción total

$$MX_n(s) + (r-n)X^- = MX_r^{(m-r)+} \tag{7.67}$$

y

$$ß_{sr} = K_{so}ß_r = \frac{[MX_r^{(m-r)+}]}{[X^-]^{r-n}} \tag{7.68}$$

siendo $ß_{sr}$ la expresión de su constante de equilibrio.

Así, cuando se alcance el equilibrio, existirán las siguientes especies

especies en el sistema $\quad MX_n(s)$, M^{m+}, X^-, $MX_r^{(m-r)+}$
especies disueltas $\quad M^{m+}$, X^-, $MX_r^{(m-r)+}$

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [M]_{tot,\,dis} = [M^{m+}] + \sum[MX_r^{(m-r)+}] \tag{7.69}$$

Ahora bien, teniendo en cuenta la ec. (7.68) y (7.69) podremos escribir las siguientes expresiones

$$[MX_r^{(m-r)+}] = ß_r[M^{m+}][X^-]^r$$

y $$s = C_{M,\,dis} = [M^{m+}](1 + \sum ß_r[X^-]^r) \qquad (7.70)$$

Esta expresión nos indica que la solubilidad de cualquier compuesto sólido dependerá de los valores de las constantes de formación de los distintos complejos, así como de la concentración libre de ligando complejante.

De esta manera, si el término $\sum ß_r[X^-]^r$ es grande, la reacción de complejación estará muy desplazada hacia la derecha, y se formará totalmente el complejo $MX_r^{(m-r)+}$. En estas condiciones, la concentración libre de metal será muy pequeña y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [M]_{tot,\,dis} = [MX_r^{(m-r)+}]$$

es decir, la solubilidad vendrá dada por la concentración de la especie compleja.

Si, por el contrario, el término $\sum ß_r[X^-]^r$ es pequeño, la reacción de complejación estará muy poco desplazada hacia la derecha y, en una primera aproximación, podemos considerar que la formación de la especie compleja es despreciable. Entonces, de acuerdo con la ec. (7.69), podremos escribir lo siguiente

$$s = [M]_{tot,\,dis} = [M^{m+}]$$

Es decir, el efecto de complejación es tan pequeño que la solubilidad viene determinada por el valor de la concentración libre de metal en el equilibrio, a través de la expresión del producto de solubilidad.

Estas consideraciones sobre la influencia de las reacciones simultáneas de complejación sobre el desplazamiento de los equilibrios de solubilidad del compuesto $MX_n(s)$ pueden visualizarse si utilizamos los diagramas logarítmicos de concentración. Por ello, construiremos los diagramas logarítmicos de una serie de sistemas conocidos y, a partir de ellos, obtendremos las curvas de solubilidad de algunos compuestos sólidos y realizaremos algunos cálculos sobre sus solubilidades.

7.23.1 Solubilidad del compuesto AgCl(s) en medio cloruro

La bibliografía indica que al añadir ion Cl^- a una disolución que contiene ion Ag^+, tienen lugar las siguientes reacciones

Solubilidad	$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$	$K_{so} = 10^{-9,7}$	(7.71)
Complejación	$Ag^+ + Cl^- = AgCl\ ac$	$ß_1 = 10^3$	
	$Ag^+ + 2\ Cl^- = AgCl_2^-$	$ß_2 = 10^{4,7}$	
	$Ag^+ + 3\ Cl^- = AgCl_3^{2-}$	$ß_3 = 10^{5,1}$	
	$Ag^+ + 4\ Cl^- = AgCl_4^{3-}$	$ß_4 = 10^{5,9}$	

que, sumadas de forma conveniente, nos permitirán escribir lo siguiente

$$\begin{aligned}
AgCl(s) &= Ag^+ + Cl^- & K_{so} &= 10^{-9,7} \\
AgCl(s) &= AgCl\ ac & ß_{s1} &= 10^{-6,7} \\
AgCl(s) + Cl^- &= AgCl_2^- & ß_{s2} &= 10^{-5,0} \\
AgCl(s) + 2\ Cl^- &= AgCl_3^{2-} & ß_{s3} &= 10^{-4,6} \\
AgCl(s) + 3\ Cl^- &= AgCl_4^{3-} & ß_{s4} &= 10^{-3,8}
\end{aligned} \qquad (7.72)$$

Estas reacciones representan el proceso de precipitación del compuesto sólido y su redisolución posterior por la acción del ligando complejante Cl^-. A partir de estas reacciones podemos considerar que, cuando tengamos una disolución que contiene AgCl(s) en equilibrio con un exceso de ion Cl^-, existirán las siguientes especies

especies en el sistema AgCl(s), Ag^+, Cl^-, AgCl ac, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, $AgCl_4^{3-}$
especies disueltas Ag^+, Cl^-, AgCl ac, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, $AgCl_4^{3-}$

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = C_{Ag,\ dis} = [Ag^+] + [AgCl\ ac] + [AgCl_2^-] + [AgCl_3^{2-}] + [AgCl_4^{3-}] \qquad (7.73)$$

1. *Diagrama logarítmico*. Para determinar el valor de cada uno de los términos de concentración de esta expresión y determinar la solubilidad en función de la concentración de ion Cl^-, hemos construido el diagrama de la Fig. 7.21 utilizando las ecuaciones de las líneas que deducimos a continuación.

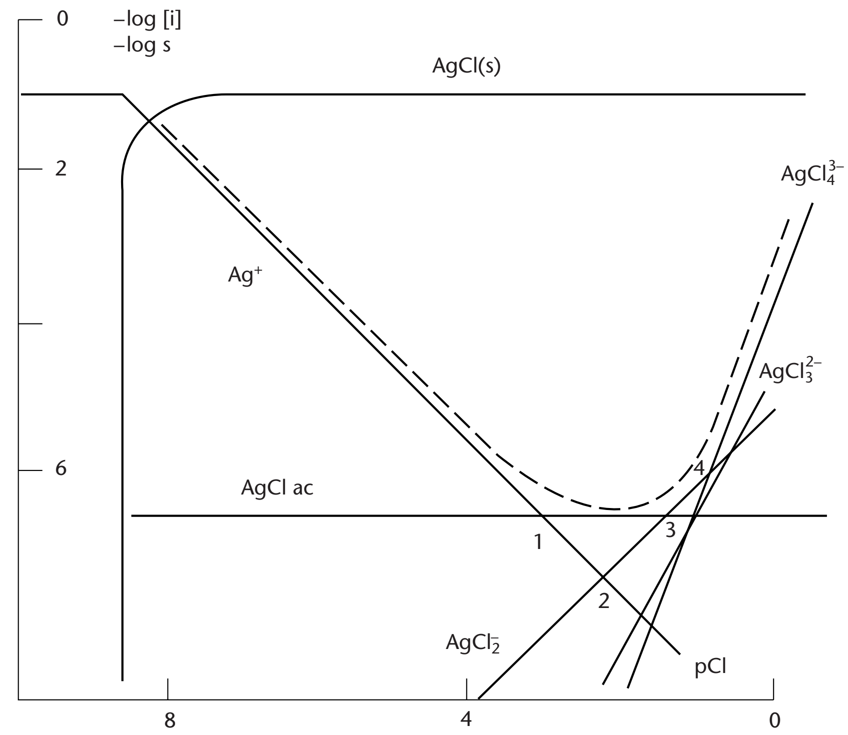


FIGURA 7.21 Diagrama logarítmico y curva de solubilidad del compuesto AgCl(s) en medio cloruro.

Línea $[Ag^+]$. Partiendo de la expresión de K_{so} en (7.72), tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log [Ag^+] = \log K_{so} - \log [Cl^-]$$

y

$$\log [Ag^+] = -9{,}7 + pCl$$

Línea [AgCl ac]. Si consideramos la expresión de $ß_{s1}$ en (7.72), tendremos

$$\log [AgCl\ ac] = \log ß_{s1} = -6{,}7$$

Es decir, la concentración de la especie AgCl ac es siempre constante y la línea correspondiente aparece en el diagrama como una recta paralela al eje de pCl.

Línea $[AgCl_2^-]$. Partiendo de la expresión de $ß_{s2}$ en (7.72), llegamos fácilmente a la siguiente ecuación

$$\log [AgCl_2^-] = \log ß_{s2} + \log [Cl^-]$$

y

$$\log [AgCl_2^-] = -5{,}0 - pCl$$

De idéntica forma, hemos obtenido las siguientes ecuaciones, que representan las especies $AgCl_3^{2-}$ y $AgCl_4^{3-}$

línea $[AgCl_3^{2-}]$ $\quad \log [AgCl_3^{2-}] = -4{,}6 - 2\ pCl$

línea $[AgCl_4^{3-}]$ $\quad \log [AgCl_4^{3-}] = -3{,}8 - 3\ pCl$

El diagrama de la Fig 7.21 nos muestra también la curva de solubilidad obtenida, de acuerdo con la ec. (7.73), sumando las ordenadas correspondientes a un determinado valor de $\log [Cl^-]$.

2. *Curva de solubilidad*. Si quisiéramos determinar la forma aproximada de la curva de solubilidad en función de la concentración de ion Cl^- a partir de la contribución de cada una de las especies disueltas mediante el diagrama de la Fig. 7.21, podremos considerar las siguientes situaciones.

a. *Zona pCl > 4*. En esta zona predominará en la disolución la especie Ag^+ mientras que las concentraciones de las especies complejas se pueden considerar despreciables. En estas condiciones, la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = C_{Ag,\ dis} = [Ag^+]$$

Es decir, la solubilidad se calculará a partir del valor de $\log [Ag^+]$, leído en el diagrama. Por ello, la línea punteada, log s, coincidirá con la línea log $[Ag^+]$.

b. *Zona 3 > pCl > 1*. Esta zona es la que nos indica una mayor participación de las distintas especies en el valor total de la solubilidad. Por ello, distinguiremos los siguientes puntos.

i. Punto 1. En este punto, los complejos aniónicos se pueden considerar despreciables y la solubilidad, según (7.73), podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Ag^+] + [AgCl\ ac] \qquad (7.74)$$

y, además, se cumple

$$[Ag^+] = [AgCl\ ac] \tag{7.75}$$

Entonces, para calcular el valor de la solubilidad, podemos aplicar la condición (7.75) en la ec. (7.74) y obtener la siguiente expresión

$$s = 2\ [Ag^+] = 2\ [AgCl\ ac]$$

Reemplazando ahora por los valores de concentración leídos en el diagrama, tendremos

$$s = 2 \cdot 10^{-6,7} = 4 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$$

y

$$\log\ s = -6,4$$

Es decir, en el punto 1 del diagrama, donde log $[Cl^-] = -2,8$ la línea punteada tendrá una ordenada igual a log $[Ag^+] + 0,3$.

ii. Punto 2. En este punto, la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Ag^+] + [AgCl\ ac] + [AgCl_2^-] \tag{7.76}$$

Si ahora consideramos el diagrama logarítmico veremos que las concentraciones de las especies Ag^+ y $AgCl_2^-$ son menores que [AgCl ac] y entonces, podremos escribir

$$\log\ s = \log\ [AgCl\ ac] = -6,7\ mol \cdot dm^{-3}$$

Es decir, la ordenada de la línea punteada en el punto 2 que coincide con la correspondiente a la línea log [AgCl ac] nos indica el valor mínimo de la solubilidad.

iii. Punto 3. En este punto tanto la concentración de ion Ag^+ como la de los complejos con mayor número de átomos de cloro son despreciables y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [AgCl\ ac] + [AgCl_2^-]$$

$$\log\ s = \log\ [AgCl\ ac] + 0,3 = \log\ [AgCl_2^-] + 0,3$$

Es decir, la solubilidad se determinará incrementando 0,3 unidades la ordenada correspondiente al punto 3 del diagrama.

iv. Punto 4. En este punto, la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [AgCl_2^-] + [AgCl_4^{3-}] \tag{7.77}$$

Y como las concentraciones de ambas especies son iguales, tendremos

$$\log\ s = \log\ [AgCl_2^-] + 0,3 = \log\ [AgCl_4^{3-}] + 0,3$$

Es decir, la ordenada de la línea log s se obtendrá sumando 0,3 unidades a la ordenada del punto 2 del diagrama logarítmico.

v. A partir del punto 4. En esta zona la especie predominante es el complejo $AgCl_4^{3-}$ y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [AgCl_4^{3-}] \qquad (7.78)$$

$$\log s = \log [AgCl_4^{3-}]$$

Es decir, la solubilidad se calculará a partir de los valores de las ordenadas de la línea $AgCl_4^{3-}$, que coincide con la línea punteada, log s.

vi. Redisolución del precipitado. Finalmente, si consideraremos que el precipitado de AgCl(s) contiene 0,1 mol · dm^{-3} de ion Ag^+ y lo queremos redisolver de forma completa añadiéndole un exceso de ion Cl^-, se puede decir que la redisolución del precipitado requiere que se cumpla la siguiente condición

$$\log s = -1 = \log [AgCl_4^{3-}]$$

Esto significa que tendríamos que llegar hasta el punto del diagrama donde se cumpliera esta condición, es decir, donde la ordenada de la línea del complejo sea igual a –1. Este punto hipotético no se logra alcanzar en el diagrama. Esto nos lleva a decir que el compuesto AgCl(s) no se redisolverá totalmente por la acción del ion Cl^-, tal vez porque la formación de la especie $AgCl_4^{3-}$ no es suficientemente fuerte y el proceso de complejación no es tan favorable como para producir la redisolución total del compuesto sólido.

7.23.2 Estudio comparativo de la solubilidad de algunos cloruros metálicos

Sabemos que muchos cationes monovalentes (Ag^+, Tl^+, Cu^+, etc.) precipitan al añadirles una determinada cantidad de ion Cl^- y se redisuelven parcial o totalmente en un exceso de este ion. Este proceso de redisolución se debe fundamentalmente a la existencia de reacciones simultáneas de complejación entre los distintos iones metálicos y el ion Cl^- del medio, que, como hemos dicho anteriormente, fuerzan el paso del metal del compuesto sólido hacia la disolución acuosa.

Para estudiar este fenómeno y determinar las solubilidades de los distintos compuestos metálicos en función de la concentración de ion Cl^-, podemos considerar el siguiente conjunto de datos

	$-\log K_{so}$	$-\log ß_{s1}$	$-\log ß_{s2}$
Hg_2Cl_2(s)	17,9		
TlCl(s)	3,7	3,0	3,4
AgCl(s)	9,7	6,7	4,7

que nos indican la existencia de las siguientes reacciones

Hg_2Cl_2(s) $\qquad Hg_2Cl_2(s) = Hg_2^{2+} + 2\,Cl^-$

TlCl(s) $\qquad TlCl(s) = Tl^+ + Cl^-$

$$TlCl(s) + (n-1)\,Cl^- = TlCl_n^{1-n} \qquad n = 1-2$$

AgCl(s) $\qquad AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$

$$AgCl(s) + (n-1)\,Cl^- = AgCl_n^{1-n} \qquad n = 1-3$$

En estas condiciones, en cada caso el compuesto sólido se encuentra en equilibrio con las siguientes especies disueltas

$Hg_2Cl_2(s)$	Hg_2^{2+}
$AgCl(s)$	Ag^+, AgCl ac, $AgCl_2^-$
$TlCl(s)$	Tl^+, TlCl ac, $TlCl_2^-$

1. *Diagrama logarítmico*. A partir de este punto hemos obtenido los diagramas logarítmicos de las Figs. 7.22 y 7.23, en las que hemos supuesto que $C_{Hg_2^{2+}} = 10^{-2}$ y $C_{Tl} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}, mediante las siguientes ecuaciones

$Hg_2Cl_2(s)$ $\quad \log\ [Hg_2^{2+}] = -17{,}9 + 2\ pCl$

$TlCl(s)$ $\quad \log\ [Tl^+] = -3{,}7 + pCl$

$$\log\ [TlCl\ ac] = -3{,}0$$

$$\log\ [TlCl_2^-] = -3{,}4 - pCl$$

En esas figuras también hemos incluido las líneas punteadas que representa la función log s – pCl de los distintos compuestos sólidos.

En la Fig. 7.24 hemos representado un diagrama que contiene las curvas de solubilidad de los distintos compuestos. Esta figura ha sido obtenida traspasando las curvas de solubilidades de cada uno de los compuestos que aparecen en las Figs. 7.21, 7.22 y 7.23.

El diagrama comparativo nos muestra que el compuesto más insoluble es $Hg_2Cl_2(s)$, hecho que se puede explicar ya que este compuesto tiene el menor

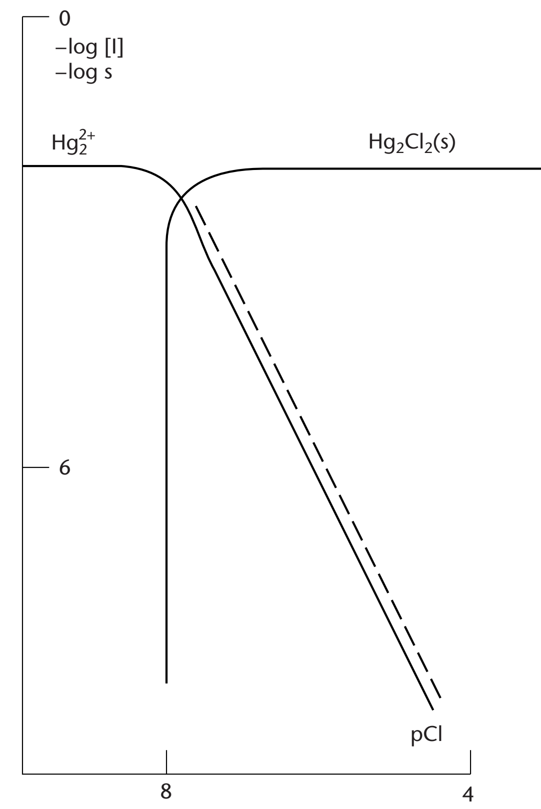


FIGURA 7.22 Diagrama logarítmico y curva de solubilidad del compuesto $Hg_2Cl_2(s)$ en medio cloruro.

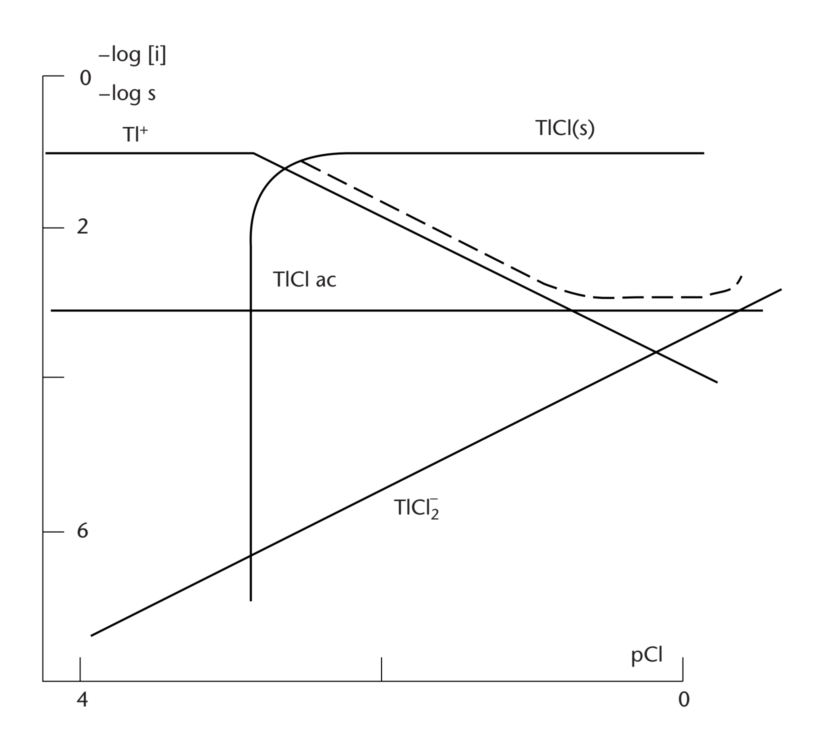


FIGURA 7.23 Diagrama logarítmico y curva de solubilidad del compuesto TlCl(s) en medio cloruro.

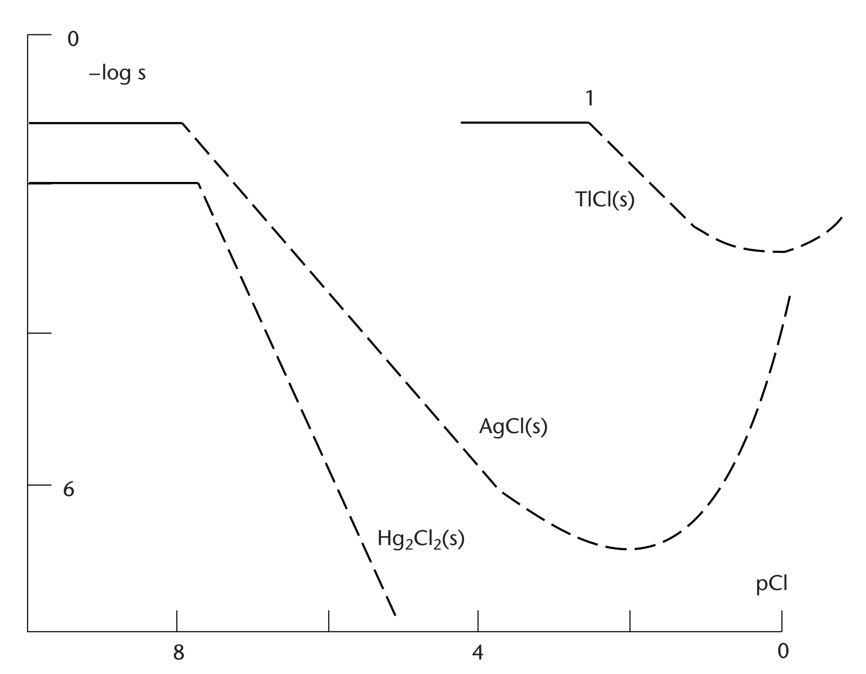


FIGURA 7.24 Curvas de solubilidad de algunos cloruros metálicos en medio cloruro.

valor del producto de solubilidad y, además, el ion Hg_2^{2+} no muestra tendencia a formar especies complejas con el ion Cl^-.

El compuesto AgCl(s) muestra la mayor solubilidad, que primero desciende, pasa por un valor mínimo y después aumenta progresivamente. En este último tramo produce una solubilización del precipitado, aunque, como las

constantes de formación de los complejos entre los iones Ag^+ y Cl^- no son demasiado altas, este proceso de solubilización no será total. Por ello, no se producirá la redisolución completa del precipitado aunque aumentemos mucho la concentración de ion Cl^-.

Finalmente, en la parte alta de la gráfica aparece la curva correspondiente al compuesto TlCl(s), que muestra altos valores de la solubilidad en todo el intervalo de pCl. Esto se debe principalmente a los altos valores del producto de solubilidad. Por otra parte, la escasa fuerza de las reacciones de complejación nos hace pensar que los aumentos de la solubilidad con la concentración de ion Cl^-, serán pequeños y se producirán solamente cuando alcancemos los valores más altos de la concentración de ion Cl^-, es decir cuando los valores de pCl sean muy bajos. De todas formas, la escasa fuerza del complejo $TlCl_2^-$ nos permite decir que la redisolución de este precipitado por la acción del ion Cl^- será difícil.

De hecho, si consideramos una disolución de ion Tl^+, $C_{Tl} = 10^{-1}$ mol·dm^{-3}, la precipitación se iniciará en el punto 1 de la Fig. 7.24. A partir de este punto, log s disminuirá al principio para aumentar progresivametne con la concentración de ion Cl^-, debido a la formación de las especies complejas. De todas formas, la condición de redisolución total

$$\log s = \log C_{Tl,\,dis} = -1$$

no se cumplirá ni en las zonas de concentración más alta. Por ello, podemos decir que el compuesto TlCl(s) no se disolverá completamente por la acción del ion Cl^-.

7.23.3 Solubilidad del compuesto AgSCN(s) en presencia de ion SCN^-

Estudiaremos ahora un sistema en el que la solubilización de un precipitado se ve favorecida por la fuerza de las reacciones de complejación entre el ion metálico y el anión que forma el precipitado.

Tomemos como ejemplo el compuesto AgSCN(s) al que le vamos añadiendo una disolución que contiene ion SCN^-. En estas condiciones, cuando se alcance el equilibrio se habrán producido las siguientes reacciones

Solubilidad	$AgSCN(s) = Ag^+ + SCN^-$	$K_{so} = 10^{-12}$	(7.79)
	$Ag^+ + SCN^- = AgSCN\ ac$	$ß_1 = 10^{4,8}$	
Complejación	$Ag^+ + 2\ SCN^- = Ag(SCN)_2^-$	$ß_2 = 10^{8,2}$	
	$Ag^+ + 3\ SCN^- = Ag(SCN)_3^{2-}$	$ß_3 = 10^{9,4}$	

1. *Diagrama logarítmico*. Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema (Fig. 7.25), transformaremos las reacciones (7.79) en la siguiente reacción general

$$AgSCN(s) + (n-1)\ SCN^- = Ag(SCN)_n^{+1-n}$$

que representa la disolución del precipitado por la acción del ligando complejante SCN^-. Entonces, la constante de equilibrio de esta reacción podrá expresarse de la siguiente forma

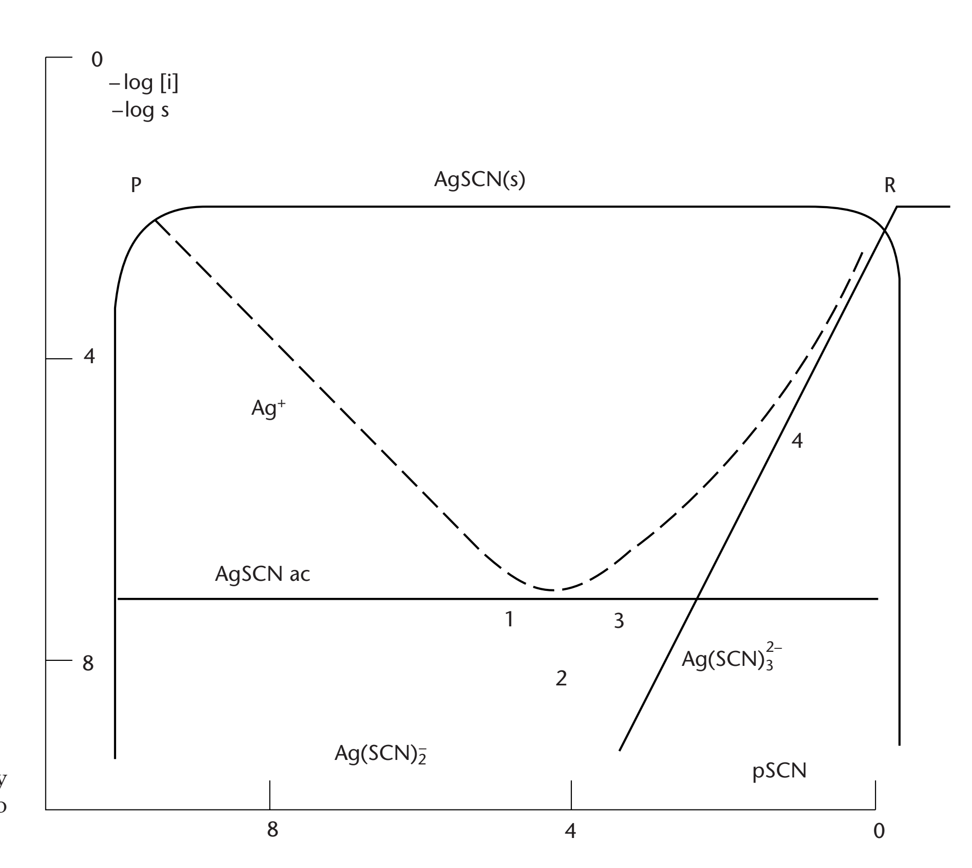


FIGURA 7.25 Diagrama logarítmico y curva de solubilidad del compuesto AgSCN(s) en medio tiocianato.

$$ß_{sn} = K_{so}ß_n = \frac{[Ag(SCN)_n^{1-n}]}{[SCN^-]^{n-1}} \tag{7.80}$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log\ [Ag(SCN)_n^{1-n}] = \log\ ß_{sn} + (n-1)\ \log\ [SCN^-] \tag{7.81}$$

Finalmente, sustituyendo los valores de n = 1 a 3 y de $ß_{sn}$, llegamos a las siguientes ecuaciones

línea $[Ag^+]$ $\log\ [Ag^+] = -12 + pSCN$ **(7.82)**

línea [AgSCN ac] $\log\ [AgSCN\ ac] = -7{,}2$

línea $[Ag(SCN)_2^-]$ $\log\ [Ag(SCN)_2^-] = -3{,}8 - pSCN$

línea $[Ag(SCN)_3^{2-}]$ $\log\ [Ag(SCN)_3^{2-}] = -2{,}6 - 2\ pSCN$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 7.25. Este diagrama contiene también la línea que representa la especie SCN^- y la curva solubilidad.

2. *Curva de solubilidad*. Una vez obtenido el diagrama logarítmico, realizaremos algunos cálculos sobre la solubilidad del compuesto AgSCN(s). Para ello, consideraremos que partimos de una disolución que contiene 10^{-2} mol · dm^{-3} de ion Ag^+ y vamos añadiendo paulatinamente, cantidades crecientes de ion SCN^-. Así, cuando se alcance el equilibrio, existirán las siguientes especies

Especies en el sistema $AgSCN(s)$, Ag^+, SCN^-, AgSCN ac, $Ag(SCN)_2^-$, $Ag(SCN)_3^{2-}$
Especies disueltas Ag^+, SCN^-, AgSCN ac, $Ag(SCN)_2^-$, $Ag(SCN)_3^{2-}$

y la solubilidad, podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = C_{Ag,\ dis} = [Ag^+] + [AgSCN\ ac] + [Ag(SCN)_2^-] + [Ag(SCN)_3^{2-}] \qquad (7.83)$$

Si ahora estudiamos con cierto detalle el diagrama de la Fig. 7.25 podremos hacer las siguientes consideraciones.

Primeramente, veremos que la precipitación del compuesto AgSCN(s) comienza en el punto P, donde pSCN = 10. Es decir, se necesitan cantidades muy pequeñas de ion SCN^- para producir la aparición del compuesto sólido.

a. *Entre los puntos* P *y* 1. La especie Ag^+ predomina claramente en la zona comprendida entre estos puntos $10 < -\log [SCN^-] < 5$. En estas condiciones, la ec. (7.83) nos indica que

$$s = [Ag^+] \qquad y \qquad \log s = \log [Ag^+]$$

Es decir, la solubilidad se determinará a partir del valor de la ordenada de la línea Ag^+.

i. Punto 1. Cuando llegamos al punto 1, $\log [SCN^-] = -5$, donde las concentraciones de los complejos aniónicos se pueden considerar despreciables. Entonces se cumplirá que

$$[Ag^+] = [AgSCN\ ac]$$

y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Ag]_{tot,\ dis} = 2\ [Ag^+] = 2\ [AgSCN\ ac]$$

y $$\log s = \log [Ag^+] + 0{,}3 = \log [AgSCN] + 0{,}3 = -6{,}9$$

$$s = 1{,}2 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Es decir, la solubilidad se determinará a partir del valor de la ordenada de las líneas Ag^+ o AgSCN ac.

ii. Punto 2. Al llegar al punto 2, donde la solubilidad pasa por un mínimo, se inicia el proceso de redisolución del precipitado ya que existen en solución cantidades apreciables de las especies AgSCN ac y $Ag(SCN)_2^-$. En estas condiciones, la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Ag^+] + [AgSCN\ ac] + [Ag(SCN)_2^-] \qquad (7.84)$$

Por otra parte, vemos en el diagrama que

$$[Ag^+] = [Ag(SCN)_2^-]$$

Y aplicando ambas igualdades en la expresión (7.83), tendremos

$$s = 2\ [Ag^+] + [AgSCN\ ac] \approx [AgSCN\ ac]$$

y $$\log s = \log [AgSCN\ ac] = -7$$

$$s = 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Es decir, la solubilidad en el punto 2 se determinará a partir del valor de la ordenada de la línea [AgSCN], leído en el diagrama.

iii. Punto 3. En este punto la solubilidad puede expresarse de la siguiente forma

$$s = [AgSCN\ ac] + [Ag(SCN)_2^-] \tag{7.85}$$

y, además, se cumple que [AgSCN ac] = $[Ag(SCN)_2^-]$.

Combinando ambas expresiones, la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = 2\ [AgSCN\ ac] = 2\ [Ag(SCN)_2^-]$$

y

$$\log s = 0{,}3 + \log\ [AgSCN\ ac] = -6{,}9$$

$$s = 1{,}2 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$$

iv. Entre los puntos 3 y 4. Al llegar a esta zona del diagrama, empiezan a predominar en la disolución los complejos aniónicos y la solubilidad aumenta progresivamente, lo que nos indica que el proceso de redisolución del precipitado continúa. En estas condiciones, la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Ag(SCN)_2^-] + [Ag(SCN)_3^{2-}]$$

Ahora bien, en la zona en estudio, predomina de forma clara la especie $Ag(SCN)_2^-$ por lo que esta expresión de la solubilidad se transformará en

$$s = [Ag(SCN)_2^-]$$

y

$$\log s = \log\ [Ag(SCN)_2^-]$$

Es decir, la curva de solubilidad, log s, coincide con la línea de la especie $Ag(SCN)_2^-$.

Finalmente, si tenemos en cuenta el punto 4, donde las concentraciones las especies complejas son iguales, tendremos

$$s = 2\ [Ag(SCN)_2^-] = 2\ [Ag(SCN)_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4{,}8} = 3{,}2 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}$$

v. A partir del punto 4. A partir de este punto predomina la especie $Ag(SCN)_3^{2-}$ y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$C_{Ag,\ dis} = [Ag(SCN)_3^{2-}]\ mol \cdot dm^{-3}$$

y

$$\log s = \log\ [Ag(SCN)_3^{2-}]$$

vi. Redisolución del precipitado. Finalmente, si quisiéramos redisolver de forma total el precipitado, es decir, pasar toda la plata del precipitado a la disolución, tenemos que considerar lo siguiente. Como $C_{Ag} = 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$, se ha de cumplir la siguiente condición

$$s = C_{Ag,\ dis} = 10^{-2}$$

y

$$\log s = \log C_{Ag,\ dis} = \log\ [Ag(SCN)_3^{2-}] = -2$$

Nos encontramos sobre el punto R del diagrama, donde log [SCN^-] = 0,2. Por ello, si queremos saber la concentración total de la disolución de ion SCN^- capaz de redisolver el precipitado, escribiremos las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$C_{SCN^-,\,dis} = [SCN^-] + 3\ [Ag(SCN)_3^{2-}]$$
$$= 10^{0,2} + 3 \cdot 10^{-2} = 1,61\ mol \cdot dm^{-3}$$

Es decir, utilizando una disolución de NaSCN, de concentración superior a 1,61 $mol \cdot dm^{-3}$, podremos disolver totalmente el precipitado de AgSCN(s).

7.24 Solubilidad del compuesto $MX_n(s)$ en presencia de un ligando diferente (L)

En este apartado estudiaremos las variaciones de la solubilidad de un compuesto sólido cuando se encuentra en equilibrio con una disolución que contiene un ligando complejante, diferente del anión que forma el precipitado. Es decir, trataremos sistemas en los que existe un precipitado en contacto con una fase líquida que contiene cantidades variables de un ligando L, que habitualmente se comporta como un complejante fuerte.

En este estudio consideraremos dos tipos de ligandos. Primeramente los ligandos complejantes que se comportan como bases muy débiles y permanecen prácticamente disociados en el intervalo $0 < pH < 14$. Posteriormente, trataremos la acción de los ligandos protolíticos, que se pueden protonar dependiendo de la acidez del medio. Finalmente, dedicaremos algunos ejemplos al estudio de la solubilidad los hidróxidos metálicos en presencia de ligandos protolíticos, mono y polipróticos como como NH_3 y NTA.

Es evidente que un estudio general de estos problemas requeriría mucho espacio y tiempo. Por ello, reduciremos el trabajo al estudio de algunos sistemas tipo, donde determinaremos de forma aproximada, la solubilidad de ciertos compuestos sólidos en función de la concentración de un ligando complejante, manteniendo el pH constante. Por otra parte, siguiendo un criterio de interés didáctico, hemos elegido los sistemas más sencillos en unas condiciones experimentales más favorables.

7.25 ■ Planteamiento general

Comenzaremos tratando los problemas de disolución de un compuesto sólido en presencia de un ligando no protolítico. Para ello, suponemos que partimos de un compuesto sólido del tipo $MX_n(s)$ y queremos estudiar de una forma sencilla la evolución de la solubilidad en función de la concentración libre de un ligando complejante no protolítico, que representaremos por L.

Entonces, podremos considerar las siguientes reacciones

Solubilidad	$MX(s) = M + X$	K_{so}	(7.86)
Complejación	$M + n\ L = ML_n$	$ß_n$	

Y, por ello, las ecuaciones del balance de masas del metal y del ligando L se escribirán de la siguiente forma

$$C_M = [M] + \sum [ML_n] + \frac{n_{MX(s)}}{V_{tot}} \qquad (7.87)$$
$$C_L = [L] + \sum n\,[ML_n]$$

siendo $n_{MX(s)}/V_{tot}$ el número de moles de sólido dividido por el volumen total de disolución.

Estas ecuaciones nos indican que cuando la disolución problema alcance el equilibrio siempre existirá el compuesto sólido en presencia de las especies M y ML_n. Esta situación estará favorecida por condiciones experimentales de la disolución problema en las que hay más metal que ligando, es decir, en las que se cumpla que $C_M > C_L$.

Si ahora consideramos las reacciones (7.86), podremos decir que en el equilibrio existirán las siguientes especies

especies en el sistema L, M, ML_n, H_nL, MX_n(s)
especies disueltas L, M, ML_n, H_nL

y la solubilidad que nos indica la cantidad de metal en la fase líquida, podrá escribirse como sigue

$$s = C_{M,\,dis} = [M] + \sum [ML_n] \qquad (7.88)$$

1. *Diagrama logarítmico*. Para estudiar la solubilidad del compuesto MX(s) en función de la concentración total de ligando L, construiremos un diagrama logarítmico que incluya todas las especies metálicas disueltas y, además, el compuesto sólido. Este diagrama nos permitirá estudiar conjuntamente las reacciones (7.86) y además nos facilitará en muchos casos el cálculo de las concentraciones en el equilibrio.

2. *Curva de solubilidad*. La curva de solubilidad se incluye en el diagrama como una línea de puntos. Esta curva, que representa el logaritmo de la solubilidad en función del logaritmo de la concentración total de ligando, se ha obtenido en cada caso, a partir de la ec. (7.88), sumando las ordenadas de las distintas líneas del diagrama logarítmico para cada valor de log C_L.

7.25.1 Solubilidad de AgBr(s) en presencia de ion $S_2O_3^{2-}$

Abordaremos el estudio de la variación de la solubilidad del compuesto AgBr(s) en presencia de cantidades moderadas de ion tiosulfato. Para ello, tendremos en cuenta las siguientes reacciones

Solubilidad	$AgBr(s) = Ag^+ + Br^-$	$\log K_{so} = -12{,}3$	(7.89)
Complejación	$Ag^+ + S_2O_3^{2-} = AgS_2O_3^-$	$\log ß_1 = 8{,}8$	
	$Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$\log ß_2 = 13{,}5$	

A partir de estas reacciones podremos establecer las siguientes relaciones

especies en el sistema Ag^+, Br^-, AgBr(s), $S_2O_3^{2-}$, $AgS_2O_3^-$, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$
especies en disolución Ag^+, Br^-, $S_2O_3^{2-}$, $AgS_2O_3^-$, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$

Balance de masas $$C_{Ag} = [Ag^+] + [AgS_2O_3^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] + \frac{n_{AgBr(s)}}{V_{tot}} \qquad (7.90)$$
$$C_{S_2O_3^{2-}} = [S_2O_3^{2-}] + [AgS_2O_3^-] + 2\,[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

Y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$C_{Ag,\,dis} = [Ag^+] + [AgS_2O_3^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] \qquad (7.91)$$

1. *Diagrama logarítmico*. Para construir el diagrama del sistema representaremos las líneas de las diferentes especies en función de $pS_2O_3 = -\log [S_2O_3^{2-}]$. Para ello, haremos las siguientes consideraciones.

A partir de las reacciones (7.89), podremos decir que este proceso de disolución parcial del compuesto sólido puede expresarse mediante la siguiente reacción

$$AgBr(s) + n\ S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_n^{(1-2n)+} + Br^- \qquad (7.92)$$

siendo $$ß_{sn} = K_{so} \cdot ß_n = \frac{[Ag(S_2O_3)_n^{(1-2n)+}][Br^-]}{\{AgBr(s)\}[S_2O_3^{2-}]^n}$$

Cuando se alcanza el equilibrio, tendremos que {AgBr(s)} = 1 y, además, se cumple que $[Br^-] = [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$; entonces

$$ß_{sn} = \frac{[Ag(S_2O_3)_n^{(1-2n)+}]^2}{[S_2O_3^{2-}]^n} \qquad (7.93)$$

Esta expresión, conjuntamente con la expresión de K_{so} en (7.89), nos permitirá dibujar el diagrama logarítmico, que constará de las líneas Ag^+, $AgS_2O_3^-$, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ y además la que corresponde al compuesto sólido AgBr(s).

Línea Ag^+. Para obtener la ecuación de esta línea podemos considerar que a concentraciones muy bajas de ion $S_2O_3^{2-}$, la especie $AgS_2O_3^-$ aún no habrá comenzado a formarse y predominará la especie AgBr(s). Entonces, teniendo en cuenta la expresión de K_{so}, en la ec. (7.89), podremos escribir

$$\log\ [Ag^+] = \frac{1}{2}\log\ K_{so} = -6{,}1$$

Esta línea es una recta paralela al eje de log de ion $S_2O_3^{2-}$ y ha sido representada en el diagrama de la Fig. 7.26.

Líneas de los complejos. Las ecuaciones de las líneas de los complejos se determinarán a partir de la expresión de $ß_{sn}$ en la ec. (7.93) aplicando los valores de n y $ß_{sn}$. Entonces, obtendremos las siguientes expresiones las siguientes expresiones

línea $AgS_2O_3^-$ $\quad \log\ [AgS_2O_3^-] = \frac{1}{2}\log ß_{s1} - \frac{1}{2}\ pS_2O_3 = -1{,}7 - \frac{1}{2}\ pS_2O_3$ (7.94)

línea $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ $\quad \log\ [AgS_2O_3^-] = \frac{1}{2}\ \log ß_{s2} - pS_2O_3 = 0{,}6 - pS_2O_3$

que han sido representadas en la Fig. 7.26.

2. *Curva de solubilidad*. A partir de la ec. (7.91) podremos dibujar fácilmente la función $\log s = f(pS_2O_3)$. Para ello, escribiremos la citada ecuación de la siguiente forma

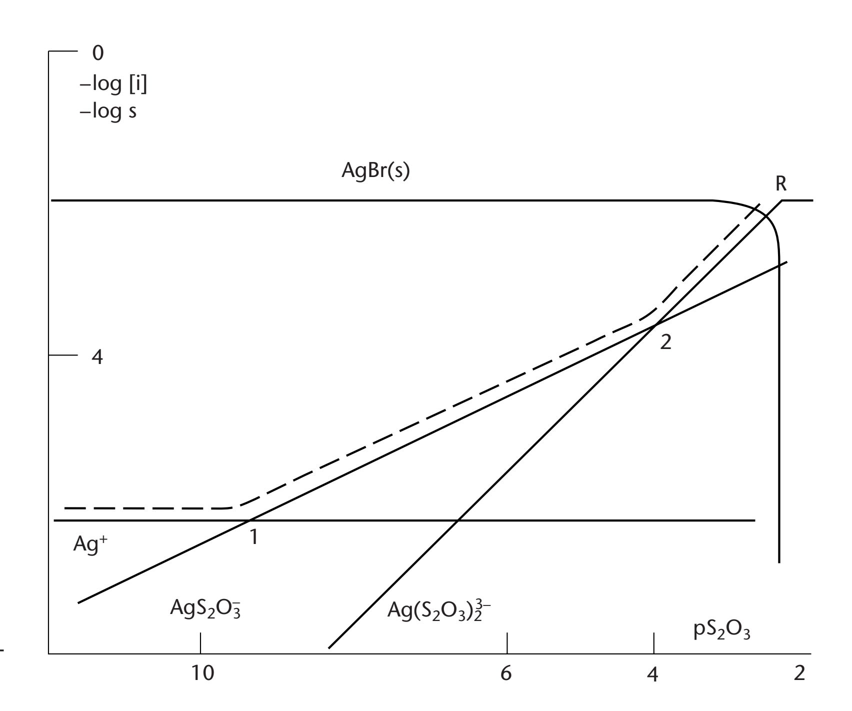


FIGURA 7.26 Diagrama de solubilidad del compuesto AgBr(s) en presencia de ion tiosulfato.

$$\log s = \log ([Ag^+] + [AgS_2O_3^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]) \qquad (7.95)$$

Ahora, si tenemos en cuenta el diagrama logarítmico, podemos considerar tres situaciones diferentes.

a. *A la izquierda del punto 1*. Nos encontramos en una zona del diagrama donde predomina la especie Ag^+ mientras que las especies $AgS_2O_3^-$ y $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ son despreciables. Entonces, la expresión (7.95) tomará la forma

$$\log s = \log [Ag^+]$$

Es decir, en esta zona, la línea log s coincide con la línea que representa el ion Ag^+.

b. *Entre los puntos 1 y 2*. Nos encontramos en una zona del diagrama donde predomina la especie $AgS_2O_3^-$ mientras que las especies Ag^+ y $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ se pueden considerar despreciables. Entonces, la expresión (7.95) tomará la forma

$$\log s = \log [AgS_2O_3^-]$$

Es decir, en esta zona, la línea log s coincide con la línea que representa el ion $AgS_2O_3^-$.

c. *Pasado el punto 2*. En esta zona predomina de forma clara la especie $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ y, de acuerdo con la ec. (7.95), la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$\log s = \log [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

Es decir, en esta zona de trabajo la línea log s coincide con la línea que representa el complejo $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$.

d. *Redisolución del precipitado*. Según nos indica el diagrama logarítmico, la redisolución del precipitado tiene lugar en el punto R, donde se cumplirá

$$\log s = \log C_{Ag,\,dis} = \log ([Ag^+] + [AgS_2O_3^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]) =$$
$$= \log [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = -2$$

Entonces, la ordenada en el punto de redisolución será $pS_2O_3 = 2{,}4$ y la concentración del ion $S_2O_3^{2-}$ libre será $4 \cdot 10^{-3}$ mol · dm^{-3}.

EJEMPLO ■ 7.31

En algunas pequeñas industrias de recuperación de metales se trata el material fotográfico usado para extraer Ag(s) de la siguiente forma. Primero se lava el material con agua y posteriormente se sumerge en una disolución de $Na_2S_2O_3$. En estas condiciones el compuesto AgBr(s) que contiene el material se disuelve y pasa a la disolución como complejo aniónico. Finalmente, se prepara la disolución, se electroliza y se obtiene Ag(s). Para estudiar este proceso consideraremos que en el material existe una cantidad total de AgBr(s) aproximadamente igual a 10^{-2} mol · dm^{-3} de AgBr(s).

a. ¿Qué concentración mínima de ion $S_2O_3^{2-}$ será necesaria para disolver totalmente el precipitado de AgBr(s)?

b. ¿Cuál será la solubilidad del compuesto AgBr(s) si la concentración total del ligando, $C_{S_2O_3^{2-}}$, es 10^{-3} mol · dm^{-3}.

Para contestar a estas preguntas, tendremos en cuenta la Fig. 7.26 y haremos las siguientes consideraciones.

a. *Punto de disolución total del sólido.* Si el sólido se disuelve totalmente mediante la formación de la especie $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, podremos considerar que los términos $[AgS_2O_3^-]$ y $(n_{AgBr(s)}/V_{tot})$ de la ec. (7.90) son despreciables. Entonces, podremos escribir la ecuación del balance de masas del metal de la siguiente forma

$$C_{Ag} = [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = 10^{-2}$$

y

$$\log [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = -2$$

Es decir, buscamos el punto del diagrama donde la ordenada de la línea $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ es –2 y el valor correspondiente de la abscisa nos permitirá determinar la concentración total de ion $S_2O_3^{2-}$ necesaria para disolver totalmente el compuesto AgBr(s). Por tanto, si miramos el diagrama, veremos que nos encontramos en el punto de abscisa

$$\log C_{S_2O_3^{2-}} = -2{,}4 \qquad \text{y} \qquad C_{S_2O_3^{2-}} = 10^{-2{,}4} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b. *Solubilidad cuando* $C_{S_2O_3^{2-}} = 10^{-3}$ mol · dm^{-3}. Para calcular la solubilidad nos situaremos en el punto de abscisas $\log C_{S_2O_3^{2-}} = -3$ del diagrama de la Fig. 7.26. Entonces, la ordenada de la línea log s nos indica

$$\log s = -2{,}5$$
$$s = 3{,}2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Si ahora expresamos este valor de concentración en mg/L, tendremos

$$s = 3{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 107{,}8 = 345$$

Es decir, si tenemos el precipitado en contacto con una disolución que contiene 10^{-3} mol · dm^{-3} de ion tiosulfato, pasarán a la fase líquida 345 mg de Ag por cada litro de disolución.

En este apartado incluiremos cálculos de solubilidad en sistemas en los que tienen lugar simultáneamente reacciones de precipitación, reacciones de complejación y reacciones de protonación. Por ello, la solubilidad del compuesto en estudio dependerá tanto de la concentración de ligando complejante como del pH del medio.

7.26.1 Solubilidad del compuesto $MX_n(s)$

Para ilustrar este estudio, podemos considerar el caso sencillo de la solubilidad de un compuesto del tipo $MX_n(s)$, donde el anión X^- no es protolítico, en presencia de un ligando monoprótico L. En estas condiciones, podremos tener en cuenta las siguientes reacciones

Solubilidad	$MX(s) = M + X$	K_{so}	(7.96)
Complejación	$M + L = ML_n$	$ß_n$	
Protonación	$L + H^+ = HL\ ac$	$ß_{a1}$	

Y, entonces, se cumplirán las siguientes relaciones

especies en el sistema M, X, L, HL ac, ML_n, MX(s)
especies disueltas M, X, L, HL ac, ML_n

Balance de masas $C_M = [M] + \Sigma [ML_n] + \dfrac{n_{MX_n(s)}}{V_{tot}}$

$C_L = [L] + [HL\ ac] + \Sigma n\ [ML_n]$

Y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = C_{M,\ dis} = [M] + \sum [ML_n] \qquad (7.97)$$

Esta expresión nos indica que la solubilidad depende tanto de la concentración del ion libre como de la del complejo.

7.26.2 Solubilidad de AgCl(s) en presencia de NH_3

Como sabemos, el ligando NH_3 es la forma básica del par NH_4^+/NH_3, $pK_a = 9{,}3$, y se comporta como un complejante de cierta fuerza en presencia del ion Ag^+. Esto nos hace pensar que si añadimos una cierta cantidad de ligando a un precipitado de AgCl(s), se puede producir su disolución parcial o total.

Para estudiar este problema de una forma más exacta, podemos considerar el siguiente conjunto de reacciones

Solubilidad	$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$	$K_{so} = 10^{-9,7}$	(7.98)
Complejación	$Ag^+ + 2\ NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$	$\log ß_2 = 7{,}2$	
Protonación	$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	$\log ß_{a1} = 9{,}3$	

Y, a partir de ellas, podremos establecer las siguientes relaciones

Especies en el sistema AgCl(s), Ag^+, Cl^-, NH_4^+, NH_3, $Ag(NH_3)_2^+$
Especies disueltas $Ag^+ + Cl^-$, NH_3, $Ag(NH_3)_2^+$

Balance de masas $$C_{Ag} = [Ag^{+}] + [Ag(NH_3)_2^{+}] + \frac{n_{AgCl(s)}}{V_{tot}} \quad (7.99)$$

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^{+}] + 2\,[Ag(NH_3)_2^{+}]$$

Y, por ello, la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = [Ag\ ] + [Ag(NH_3)_2^{+}] \quad (7.100)$$

1. *Diagrama logarítmico*. Según la especiación propuesta, el diagrama logarítmico de este sistema contendrá las líneas Ag^{+}, $Ag(NH_3)_2^{+}$ y AgCl(s), cuyas ecuaciones obtendremos a continuación.

Línea Ag^{+}. Cuando C_{NH_3} es muy baja, podemos considerar que aún no se ha formado una cantidad significativa de la especie $Ag(NH_3)_2^{+}$ y predominará la reacción de precipitación. Entonces, teniendo en cuenta la expresión de K_{so} en (7.98), podremos escribir

$$\log\ [Ag^{+}] = \frac{1}{2} \log\ K_{so} = -4{,}95 \quad (7.101)$$

Esta ecuación ha sido representada en el diagrama de la Fig. 7.27a.

Línea $Ag(NH_3)_2^{+}$. Cuando en la disolución existe una concentración moderada de NH_3, empieza la formación de la especie $Ag(NH_3)_2^{+}$ y la disolución parcial del precipitado. Entonces, a partir de las reacciones en la ec. (7.98), podremos decir que este proceso de disolución parcial puede expresarse mediante la siguiente reacción

$$AgCl(s) + 2\ NH_3 + Ag(NH_3)_2^{+} + Cl^{-} \quad (7.102)$$

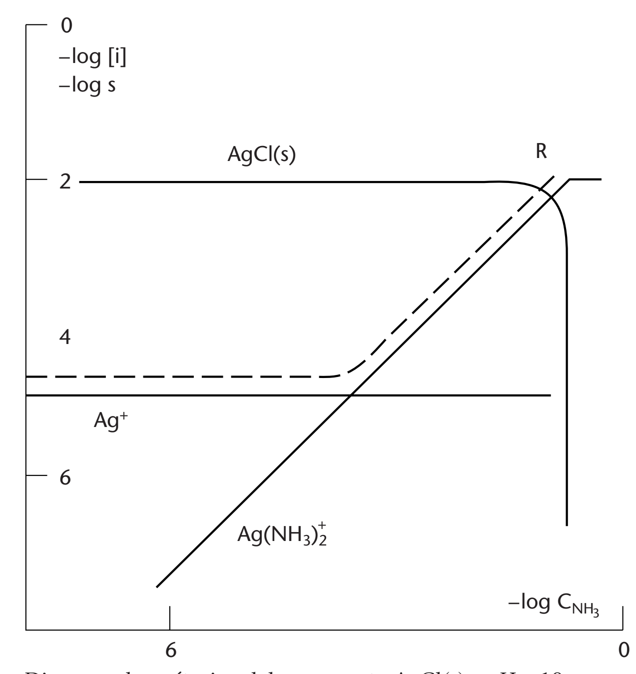


FIGURA 7.27a Diagrama logarítmico del compuesto AgCl(s) a pH = 10, en presencia de NH_3.

siendo $$ß_{s2} = K_{so} \cdot ß_2 = 10^{-2,5} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{\{AgCl(s)\}[NH_3]^2} \quad (7.103)$$

Cuando se alcanza el equilibrio {AgCl(s)} = 1 y además se cumple que $[Cl^-] = [Ag(NH_3)_2^+]$, llegamos a la siguiente expresión

$$ß_{s2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]^2}{[NH_3]^2}$$

Ahora bien, a partir de la ecuación del balance de masas del ligando NH_3, tendremos

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_3} - 2\ [Ag(NH_3)_2^+]$$

y

$$[NH_3] = \frac{C_{NH_3} - 2\ [Ag(NH_3)_2^+]}{1 + ß_{a1}[H^+]}$$

Aplicando esta igualdad en la ec. (7.103), tendremos

$$ß_{s2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]^2(1 + ß_{a1}[H^+])^2}{C_{NH_3} - 2\ [Ag(NH_3)_2^+]^2}$$

y

$$(ß_{s2})^{1/2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+](1 + ß_{a1}[H^+])}{C_{NH_3} - 2\ [Ag(NH_3)_2^+]}$$

ordenando esta expresión y tomando logaritmos, tendremos

$$\log\ [Ag(NH_3)_2^+] = \log \frac{(ß_{s2})^{1/2}}{1 + ß_{a1}[H^+] + 2(ß_{s2})^{1/2}} + \log\ C_{NH_3} \quad (7.104)$$

Esta ecuación, que nos indica que la solubilidad dependerá de la concentración total del ligando NH_3 y del pH del medio, nos permitirá obtener la línea del diagrama que corresponde al ion complejo.

Ahora, a partir de este punto, estudiaremos el comportamiento del sistema a dos valores de pH.

Caso 1. Sistema a pH = 10.
Sustituyendo ahora el valor de la constante $ß_{s2} = 10^{-2,5}$, y considerando que a pH = 10, $ß_{a1}[H^+] = 10^{-0,7}$, la ec. (7.104) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log\ [Ag(NH_3)_2^+] = \log \frac{\sqrt{10^{-2,5}}}{(1 + 10^{-0,7}) + 2\sqrt{10^{-2,5}}} + \log\ C_{NH_3} \quad (7.105)$$
$$\approx -1,3 + \log\ C_{NH_3}$$

que ha sido representada en el diagrama de la Fig. 7.27a.

2. *Curva de solubilidad*. La curva de solubilidad del compuesto AgCl(s) se ha dibujado en forma de función $\log s = f(C_{NH_3})$ como una línea punteada.

a. *Punto de disolución total del sólido*. Si el sólido se disuelve totalmente mediante la formación de la especie $Ag(NH_3)_2^{2+}$, podremos considerar que el término $n_{AgCl(s)}/V_{tot}$ de la ec. (7.99) es despreciable mientras que la concen-

tración de la especie Ag^+ será muy pequeña. Entonces, podremos escribir la ecuación del balance de masas del metal de la siguiente forma

$$C_{Ag} = [Ag(NH_3)_2^{2+}] = 10^{-2}$$
$$\log [Ag(NH_3)_2^{2+}] = -2$$

Es decir, buscamos el punto del diagrama donde la ordenada de la línea $Ag(NH_3)_2^{2+}$ es igual a –2 y el valor correspondiente a la abscisa nos permitirá determinar el valor de la concentración total de ion NH_3 para disolver totalmente el compuesto AgCl(s).

Por tanto, si miramos el diagrama veremos que nos encontramos en el punto de abscisa

$$\log C_{NH_3} = -0{,}65 \qquad \text{y} \qquad C_{NH_3} = 10^{-0{,}65} = 0{,}22\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Este resultado nos indica que si quisiéramos redisolver el precipitado de AgCl(s), se tendría que añadir NH_3 concentrado hasta que su concentración total fuese la propuesta.

Caso 2. Sistema a pH = 8.
Para estudiar el comportamiento del sistema en una zona de pH < pK_a, consideraremos las reacciones en la ec. (7.98) y obtendremos el diagrama logarítmico y la curva de solubilidad mediante las ecs. (7.101) y (7.103).

Línea Ag^+. Esta línea es idéntica a la que hemos dibujado en el diagrama de la Fig. 7.27a y se obtiene mediante la ec. (7.101).

Línea $Ag(NH_3)_2^+$. Si consideramos la ec. (7.104) y que a pH = 8 el producto $ß_{a1}[H^+] = 10^{1,3}$, la ecuación de la línea $Ag(NH_3)_2^+$ tendrá la siguiente forma

$$\log [Ag(NH_3)_2^+] = \log \frac{\sqrt{10^{-2,5}}}{(1+10^{1,3})+2\sqrt{10^{-2,5}}} + \log C_{NH_3} \approx -2{,}6 + \log C_{NH_3} \qquad (7.106)$$

que ha sido representada en el diagrama de la Fig. 7.27b.

2. *Curva de solubilidad*. La curva de solubilidad del compuesto AgCl(s) se ha dibujado en forma de función $\log s = f(C_{NH_3})$ como una línea punteada.

a. *Punto de disolución total del sólido*. Si el sólido se disuelve totalmente mediante la formación de la especie $Ag(NH_3)_2^{2+}$, podremos considerar que el término $n_{AgCl(s)}/V_{tot}$ de la ec. (7.99) es despreciable mientras que la concentración de la especie Ag^+ será muy pequeña. Entonces, podremos escribir la ecuación del balance de masas del metal de la siguiente forma

$$C_{Ag} = [Ag(NH_3)_2^{2+}] = 10^{-2}$$
y
$$\log [Ag(NH_3)_2^{2+}] = -2$$

Es decir, buscamos el punto del diagrama donde la ordenada de la línea $Ag(NH_3)_2^{2+}$ es igual a –2. Si ahora consideramos la Fig. 7.27b, veremos que la abscisa correspondiente es $pNH_3 = -0{,}7$, lo que corresponde a una concentración de NH_3 del orden de 5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Por tanto, podemos decir, que en las condiciones de acidez propuestas, el precipitado de AgCl(s) se

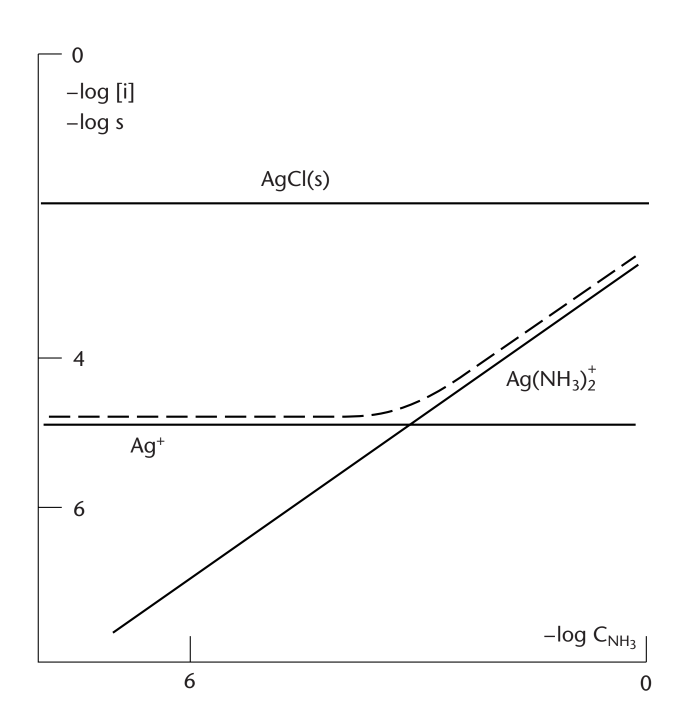


FIGURA 7.27b Diagrama logarítmico para el estudio de la solubilidad de AgCl(s) en presencia de NH_3 a pH = 8.

redisolverá con más dificultades y se necesitará una concentración alta de ligando para que esto ocurra.

7.26.3 Solubilidad de algunos hidróxidos metálicos

En este subapartado realizaremos algunos cálculos sencillos sobre la solubilidad de hidróxidos metálicos $M(OH)_s(s)$ en presencia de un ligando complejando fuerte L, que se comporta como un protolito débil.

Esto significa que a determinados valores de pH el ligando L puede protonarse y cambiar los desplazamientos de las reacciones de complejación y, por consiguiente, producir cambios en la solubilidad.

Ahora bien, como estamos estudiando sistemas modelo, trataremos problemas de solubilidad a pH ≈ 8, ya que este valor representa el pH más frecuente en las operaciones de precipitación de hidróxidos metálicos en la industria.

Es decir, nos encontramos con un sistema en el que tienen lugar las siguientes reacciones

Solubilidad	$M(OH)_s(s) = M + s\ OH^-$	K_{so}	(7.107)
Complejación	$M + L = ML_n$	$ß_n$	
Protonación	$L + n\ H^+ = H_nL$	$ß_{an}$	

A partir de estas reacciones podremos escribir las siguientes expresiones

especies del sistema $M(OH)_s(s)$, M, H_nL, L, ML_n

especies disueltas M, H_nL, L, ML_n

Balance de masas $$C_M = [M] + \Sigma[ML_n] + \frac{n_{M(OH)_s}(s)}{V_{tot}} \qquad (7.108)$$

$$[L] = [L] + [H_nL] + \Sigma n\ [ML_n]$$

Y la solubilidad podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = C_{M,\,dis} = [M] + \sum [ML_n] \qquad (7.109)$$

Como en casos anteriores, construiremos los diagramas logarítmicos y las curvas de solubilidad para estudiar los distintos sistemas.

7.26.4 Solubilidad de $Cu(OH)_2(s)$ en presencia de NH_3

Para estudiar este sistema de una forma aproximada, consideraremos arbitrariamente que la disolución del compuesto sólido tiene lugar a través de la formación de una única especie de fórmula $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Entonces, tendremos en cuenta las siguientes reacciones

Solubilidad	$Cu(OH)_2(s) = Cu^{2+} + 2\,OH^-$	$\log K_{so} = -18{,}6$	(7.110)
Complejación	$Cu^{2+} + 4\,NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+}$	$\log ß_4 = 12{,}8$	
Protonación	$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	$\log ß_{a1} = 9{,}3$	

Y cuando se alcance el equilibrio podremos establecer las siguientes relaciones

especies en el sistema $Cu(OH)_2(s)$, Cu^{2+}, NH_3, NH_4^+, $Cu(NH_3)_4^{2+}$

especies disueltas Cu^{2+}, NH_3, NH_4^+, $Cu(NH_3)_4^{2+}$

Balance de masas
$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [Cu(NH_3)_4^{2+}] + \left(\frac{n_{Cu(OH)_2(s)}}{V_{tot}}\right) \qquad (7.111)$$

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^+] + 4\,[Cu(NH_3)_4^{2+}]$$

Mientras que la solubilidad puede expresarse de la siguiente forma

$$s = [Cu^{2+}] + [Cu(NH_3)_4^{2+}] \qquad (7.112)$$

1. *Diagrama logarítmico*. Según la especiación propuesta, el diagrama logarítmico constará de tres líneas que corresponden respectivamente a las especies Cu^{2+}, $Cu(OH)_2(s)$ y $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Para construirlo, haremos las siguientes consideraciones.

Línea Cu^{2+}. Cuando la concentración de ligando complejante es baja, podemos suponer que se ha formado una cantidad tan pequeña de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ que podemos pensar que el equilibrio estará controlado por la reacción de precipitación. Entonces, la concentración de ion Cu^{2+} podrá determinarse mediante la expresión de K_{so}, ec. (7.110),

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{so}}{[OH^-]^2} = \frac{10^{-18,6}}{(10^{-6})^2} = 10^{-6,6}$$

y tomando logaritmos,

$$\log\,[Cu^{2+}] = -6{,}6$$

Esta línea ha sido representada en el diagrama de la Fig 7.28.

Línea $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Cuando la concentración del ligando aumenta, empieza la formación de la especie $Cu(NH_3)_4^{2+}$, que produce la disolución parcial del compuesto sólido, ec. (7.110). En estas condiciones, podemos considerar que se ha iniciado la siguiente reacción

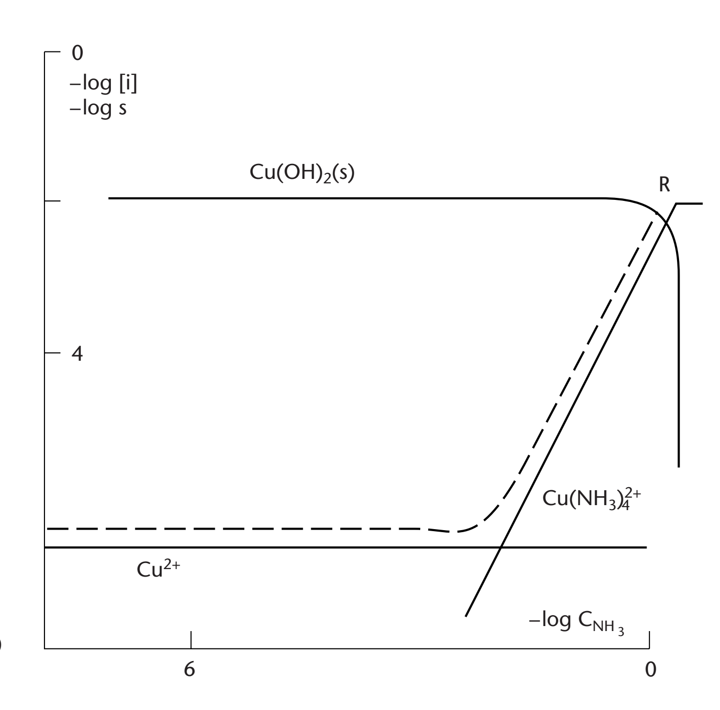


FIGURA 7.28 Diagrama logarítmico del compuesto $Cu(OH)_2(s)$ en presencia de NH_3.

$$Cu(OH)_2(s) + 4\ NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+} + 2\ OH^-$$

siendo
$$ß_{s4} = ß_4 K_{so} = 10^{-5,8} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}][OH^-]^2}{[NH_3]^4} \qquad (7.113)$$

Ahora bien, a partir de la ecuación del balance de masas del ligando, podemos obtener la siguiente expresión

$$[NH_3] = \frac{C_{NH_3} - 4\ [Cu(NH_3)_4^{2+}]}{(1 + ß_{a1}[H^+])}$$

sustituyendo esta igualdad en la ec. (7.113), tendremos

$$ß_{s4} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}][OH^-]^2}{\left(\dfrac{C_{NH_3} - 4\ [Cu(NH_3)_4^{2+}]}{(1 + ß_{a1}[H^+])}\right)^4} \qquad (7.114)$$

Ordenando esta expresión, sustituyendo $ß_{s4}$ por su valor y teniendo en cuenta que pH = 8, llegamos a la siguiente expresión

$$\frac{ß_{s4}}{(1 + ß_{a1}[H^+])^4[OH^-]^2} = 10^{1,2} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{(C_{NH_3} - 4\ [Cu(NH_3)_4^{2+}])^4}$$

Esta expresión es difícil de simplificar ya que implica una ecuación de cuarto grado. De todas formas, el bajo valor de la constante $K_{s4} = 10^{-5,8}$, nos permite suponer que se cumple la aproximación $C_{NH_3} > 4\ [Cu(NH_3)_4^{2+}]$.

Entonces, la ecuación anterior se transformará en

$$10^{1,2} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{C_{NH_3}^4}$$

Tomando logaritmos y ordenando,

$$\log\ [Cu(NH_3)_4^{2+}] = 1{,}2 + 4\ \log\ C_{NH_3} \qquad (7.115)$$

Esta ecuación ha sido representada en el diagrama de la Fig. 7.28.

2. *Curva de solubilidad*. La curva de solubilidad ha sido obtenida a partir de las líneas del diagrama logarítmico y en la Fig. 7.28 se ha representado como una línea de puntos.

EJEMPLO ■ 7.32

Los hidróxidos metálicos sólidos se precipitan en la industria mediante la adición de NH_3 a pH ≈ 8. Ahora bien, si después de la precipitación la concentración de NH_3 que queda en el líquido es apreciable, este compuesto puede solubilizar determinados hidróxidos haciendo aumentar la concentración de metal en la fase líquida.

a. Estudiar mediante el diagrama el comportamiento de $Cu(OH)_2(s)$.

b. ¿Cuántos mg/L de cobre quedarán en el líquido tratado si la concentración total de NH_3 después de que se realice la precipitación es $10^{-1,5}$ $mol \cdot dm^{-3}$?

Para estudiar el sistema propuesto nos fijaremos en el diagrama logarítmico de la Fig. 7.28.

a. *Estudio del sistema*. Este diagrama nos indica que el efecto de la complejación es apreciable a partir del punto $\log C_{NH_3} \approx -2$, donde la línea $Cu(NH_3)_4^{2+}$ predomina sobre la línea Cu^{2+}. A partir de este punto vemos que la concentración de la especie $Cu(NH_3)_4^{2+}$ crece a medida que aumenta C_{NH_3}.

Finalmente, al llegar al punto de abscisa $\log C_{NH_3} = -0{,}5$, se produciría la disolución del precipitado. Entonces, de acuerdo con la ecuación del balance de masas, se cumpliría

$$C_{Cu} = [Cu(NH_3)_4^{2+}] = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

b. *Cálculo de la concentración*. Para calcular la concentración de cobre disuelto cuando $C_{NH_3} = 10^{-1,5}$ nos situaremos en el punto de abscisa $\log C_{NH_3} = -1{,}5$ y entonces,

$$\log\ [Cu(NH_3)_4^{2+}] = -4{,}8$$

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 10^{-4,8}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Si ahora expresamos este valor en mg/L, tendremos

$$mg/L\ de\ Cu = 10^{-4,8} \cdot 65 \times 1000 = 0{,}65$$

Aunque este cálculo es más que suficiente para los objetivos de un curso introductorio de química, se podría pensar que es algo limitado y tal vez poco exacto. De hecho, estamos trabajando en condiciones experimentales en las que existe un compuesto sólido en presencia de una cantidad de ligando que no es muy grande. Por otra parte, como las constantes de for-

mación no son excesivamente altas, podríamos pensar que las especies complejas que contienen menos de 4 átomos de NH_3 podrían ser significativas y contribuir a la disolución parcial del precipitado.

En estas condiciones, para estudiar la solubilidad del compuesto $Cu(OH)_2(s)$ teniendo en cuenta todos los complejos de Cu^{2+}-NH_3, haremos lo siguiente.

1. *Diagrama logarítmico*. El diagrama concentra las líneas de las diferentes especies solubles que contienen Cu y además la líneas del hidróxido metálico sólido.

Línea Cu^{2+}. Esta línea es idéntica a la dibujada en el diagrama de la Fig. 7.28 y se ha obtenido a partir de la expresión de K_{so} en la ec. (7.110).

Líneas $Cu(NH_3)_n^{2+}$. Partiremos de la siguiente ecuación general,

$$Cu(OH)_2(s) + nNH_3 = Cu(NH_3)_n^{2+} + 2\ OH^- \tag{7.116}$$

siendo $$ß_{sn} = ß_n K_{so} = \frac{[Cu(NH_3)_n^{2+}][OH^-]^2}{[NH_3]^n}$$

Ahora bien, como las condiciones experimentales difieren muy poco de las descritas en el tratamiento anterior, podemos aplicar la ec. (7.114), que en este caso tomará la forma

$$ß_{sn} = \frac{[Cu(NH_3)_n^{+2-n}][OH^-]^2}{\left(\dfrac{C_{NH_3} - n[Cu(NH_3)_n^{2+}]}{(1 + ß_{a1}[H^+])}\right)^n}$$

y dando a n valores entre 1 y 4, teniendo en cuenta que pH = 8 y manteniendo la suposición que $C_{NH_3} - n\,[Cu(NH_3)_n^{2+}] \approx C_{NH_3}$, llegaremos a las siguientes ecuaciones

línea $CuNH_3^{2+}$ $\quad \log [CuNH_3^{2+}] = -3{,}7 + \log C_{NH_3}$

línea $Cu(NH_3)_2^{2+}$ $\quad \log [Cu(NH_3)_2^{2+}] = -1{,}4 + 2 \log C_{NH_3}$

línea $Cu(NH_3)_3^{2+}$ $\quad \log [Cu(NH_3)_3^{2+}] = 0{,}3 + 3 \log C_{NH_3}$

línea $Cu(NH_3)_4^{2+}$ $\quad \log [Cu(NH_3)_4^{2+}] = 1{,}2 + 4 \log C_{NH_3}$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 7.29.

2. *Estudio del diagrama*. Este diagrama difiere del anterior en el número de especies que se mantienen en equilibrio con el compuesto sólido, lo que hace que el proceso de disolución parcial se inicie añadiendo una cantidad menor de NH_3. Por otra parte, la contribución de la especie $Cu(NH_3)_2^{2+}$ es importante ya que su concentración representa prácticamente el valor de la solubilidad en la zona de baja concentración de ligando.

3. *Disolución total del precipitado*. Para determinar el valor de la concentración total de ligando para disolver totalmente el precipitado haremos lo siguiente.

i. Cálculo con el diagrama logarítmico. Según nos indica el diagrama, podemos considerar que, cuando se produce la disolución total del precipitado, las concentraciones de las especies Cu^{2+} y $CuNH_3^{2+}$ son despreciables.

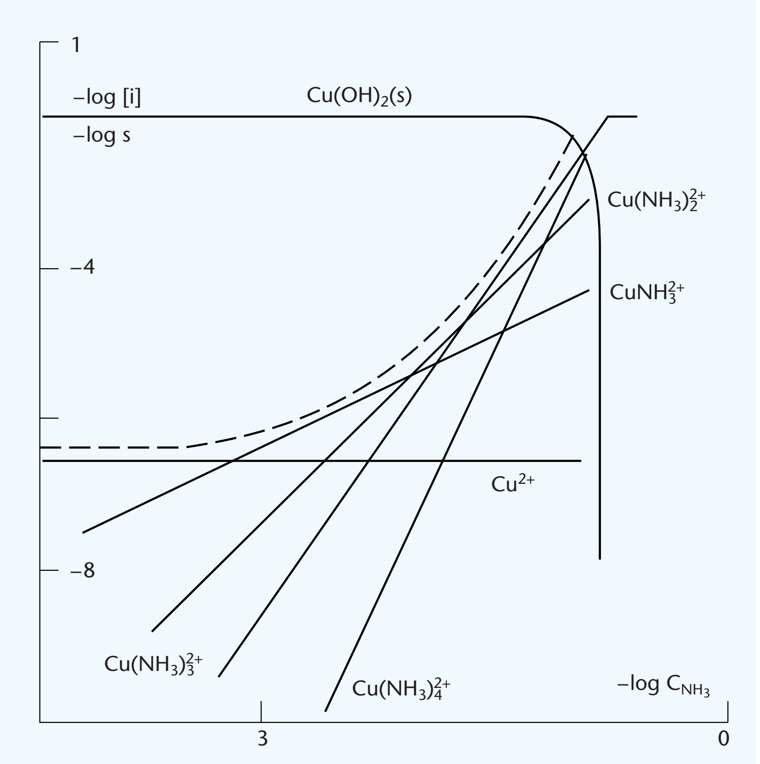


FIGURA 7.29 Diagrama logarítmico y curva de solubilidad del compuesto $Cu(OH)_2(s)$ en presencia de NH_3.

Entonces, podremos escribir la ecuación del balance de masas del metal de la siguiente forma

$$C_{Cu} = C_{Cu,\,dis} = 10^{-2} = [Cu(NH_3)_2^{2+}] + [Cu(NH_3)_3^{2+}] + [Cu(NH_3)_4^{2+}]$$

Ahora bien, cuando la ordenada del diagrama es –2, la especie $Cu(NH_3)_2^{2+}$ ya es poco significativa mientras que predominarán las líneas de los complejos $Cu(NH_3)_3^{2+}$ y $Cu(NH_3)_4^{2+}$, que están tan próximas entre sí que casi coinciden. Entonces, podríamos despreciar preliminarmente la concentración de la especie $Cu(NH_3)_2^{2+}$ y escribir la ecuación anterior de la siguiente forma

$$C_{Cu} = 10^{-2} = 2\ [Cu(NH_3)_3^{2+}]$$

y

$$\log\ [Cu(NH_3)_3^{2+}] = \log\ C_{Cu} - 0{,}30 = -2{,}30$$

Para este valor de la ordenada, tendremos el siguiente valor de la abscisa $\log\ C_{NH_3} = -0{,}5$. Es decir, el precipitado se disolverá totalmente cuando C_{NH_3} sea aproximadamente igual a $10^{-0,5} = 0{,}316\ mol \cdot dm^{-3}$.

ii. Cálculo mediante la curva de solubilidad. Como en el sistema consideramos varios complejos de cobre, la solubilidad podrá expresar de la siguiente forma

$$s = [Cu^{2+}] + [CuNH_3^{2+}] + [Cu(NH_3)_2^{2+}] + [Cu(NH_3)_3^{2+}] + + [Cu(NH_3)_4^{2+}] \quad (7.117)$$

La curva de solubilidad correspondiente se muestra en la Fig 7.29 como una línea punteada.

Ahora, tendremos que buscar un punto de la curva de solubilidad, donde se cumpla que

$$\log s = \log C_{Cu,\,dis} = \log C_{Cu} = -2$$

La abscisa correspondiente será, $\log C_{NH_3} = -0{,}5$. Es decir, se necesitará una concentración de NH_3 es aproximadamente igual a $10^{-0,5} \cdot dm^{-3}$ para que el precipitado de $Cu(OH)_2(s)$ desaparezca.

7.26.5 Solubilidad de $Pb(OH)_2(s)$ en presencia de NTA

El compuesto $Pb(OH)_2(s)$ se solubiliza parcialmente en presencia del compuesto NTA (ácido nitrilotriacético, $pK_{a1} = 2{,}0$, $pK_{a2} = 2{,}6$, $pK_{a3} = 9{,}8$), un ligando de la serie de los ácidos aminopolicarboxílicos que se usa a veces en las fórmulas de algunos detergentes industriales.

Así, el ligando NTA aparece en pequeñas cantidades en depósitos de agua donde generalmente existen iones metálicos. En este contexto, su presencia en determinados líquidos es inoportuna, ya que al realizarse las operaciones de precipitación de los hidróxidos metálicos contribuye a la solubilización de los mismo a través de la formación de complejos metal-NTA, que generalmente son de gran fuerza.

Para estudiar este problema, tomaremos como ejemplo modelo la solubilización de $Pb(OH)_2(s)$ en medio NTA a pH = 8.

Entonces, tendremos que, considerar las siguientes reacciones

Solubilidad	$Pb(OH)_2(s) = Pb^{2+} + 2\,OH^-$	$\log K_{so} = -16$	(7.118)
Complejación	$Pb^{2+} + L^{3-} = PbL^-$	$\log ß_{ML} = 11{,}4$	
Protonación	$L^{3-} + H^+ = HL^{2-}$	$\log ß_{a1} = 9{,}8$	
	$L^{3-} + 2\,H^+ = H_2L^-$	$\log ß_{a2} = 12{,}4$	
	$L^{3-} + 3\,H^+ = H_3L$ ac	$\log ß_{a3} = 14{,}4$	

Y, a partir de ellas, podremos establecer las siguientes relaciones

Especies en el sistema $Pb(OH)_2(s)$, Pb^{2+}, PbL^-, H_nL

Especies disueltas Pb^{2+}, PbL^-, H_nL

Balance de masas
$$C_{Pb} = [Pb^{2+}] + [PbL^-] + \frac{n_{Pb(OH)_2(s)}}{V_{tot}} \tag{7.119}$$

$$C_L = [L^{3-}] + \Sigma\,[H_nL] + [PbL^-]$$

Y la solubilidad del compuesto sólido podrá expresarse de la siguiente forma

$$s = C_{Pb,\,dis} = [Pb^{2+}] + [PbL^-] \tag{7.120}$$

Es decir, la solubilidad irá aumentando con respecto a su valor en agua, a medida que aumente la concentración del anión complejo $[PbL^-]$.

1. *Diagrama logarítmico*. Para hacer un diagrama logarítmico que posteriormente pueda ser utilizado en los cálculos de solubilidad, haremos las siguientes consideraciones.

Línea Pb^{2+}. Cuando la concentración de ligando complejante es baja, se habrá formado una cantidad tan pequeña del complejo PbL^-, que podemos considerar que el equilibrio estará controlado por la reacción de precipitación. Entonces, la concentración de ion Pb^{2+} podrá determinarse mediante la expresión de K_{so} en la ec. (7.118).

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_{so}}{[OH^-]^2} = \frac{10^{-16}}{(10^{-6})^2} = 10^{-4}$$

y, tomando logaritmos,

$$\log [Pb^{2+}] = -4$$

Esta línea ha sido representada en el diagrama de la Fig. 7.30.

Línea PbL^-. Cuando la concentración del ligando aumenta, empieza la formación de la especie PbL^-, que produce la disolución parcial del compuesto sólido. En estas condiciones, podemos considerar que se ha iniciado la siguiente reacción

$$Pb(OH)_2(s) + L^{3-} = PbL^- + 2\ OH^- \qquad (7.121)$$

siendo

$$ß_{s1} = ß_{PbL}K_{so} = \frac{[PbL^-][OH^-]^2}{[L^{3-}]} \qquad (7.122)$$

Ahora, a partir de la ecuación del balance de masas del ligando, podemos obtener la siguiente expresión

$$[L^{3-}] = \frac{(C_L - [PbL^-])}{1 + \sum ß_{an}[H^+]^n}$$

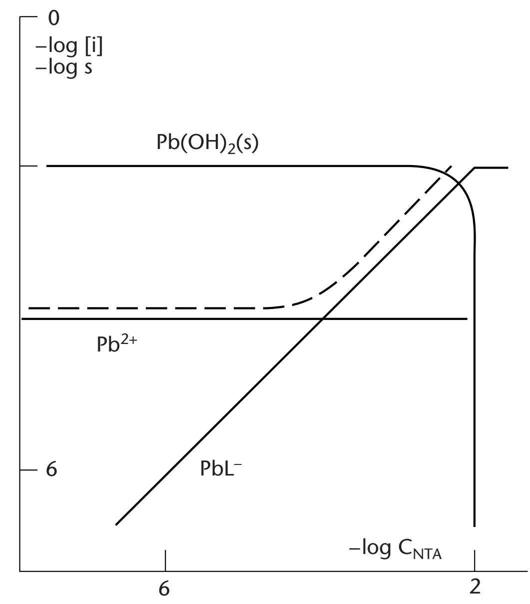


FIGURA 7.30 Diagrama logarítmico del compuesto $Pb(OH)_2(s)$ en presencia del ligando NTA.

y aplicando esta igualdad en la ec. (7.122), tendremos

$$ß_{s1} = \frac{[PbL^-][OH^-]^2}{\dfrac{C_L - [PbL^-]}{1 + \sum ß_{an}[H^+]^n}}$$

Ordenando esta expresión, sustituyendo $ß_{s1}$ por su valor y teniendo en cuenta que pH = 8, tendremos

$$\frac{ß_{s1}}{(1 + ß_{a1}[H^+])[OH^-]^2} = 10^{5,6} = \frac{[PbL^-]}{C_L - [PbL^-]}$$

Y volviendo a hacer operaciones y tomando logaritmos, llegamos a la siguiente expresión

$$\log\ [PbL^-] = \log\ C_L \qquad (7.123)$$

Esta ecuación ha sido representada en el diagrama de la Fig. 7.30.

EJEMPLO ■ 7.33

Tenemos un depósito en el que hay $Pb(OH)_2(s)$ en contacto con agua exenta de carbonatos a pH = 8. Los análisis de control nos indican que el agua tiene una concentración aproximada de NTA de 10^{-3} mol · dm^{-3}. Si $C_{Pb} = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}, indicar la cantidad de plomo disuelto en el líquido en mg/L.

a. *Composición en el equilibrio*. Como en el problema propuesto $C_L = 10^{-3}$, log $C_L = -3$ y, según (7.123), $[PbL^-] = 10^{-3}$ mol · dm^{-3}, en el diagrama nos encontraremos en el punto de abscisa –3, donde vemos que el complejo coexiste con el compuesto $Pb(OH)_2(s)$. Entonces, la solubilidad puede expresarse de la siguiente forma

$$s = [Pb^{2+}] + [PbL^-] = (10^{-4} + 10^{-3}) = 1{,}1 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Para expresar la cantidad de plomo disuelto en mg/L haremos la siguiente transformación

$$\text{mg/L de Pb} = (10^{-4} + 10^{-3}) \times 200 \cdot 1000 = 220$$

Es decir, se habrán solubilizado 22 mg de Pb por cada litro de disolución en el depósito.

b. *Disolución total de $Pb(OH)_2(s)$*. Cuando disolvamos completamente el compuesto sólido podremos pensar que todo el metal se encontrará en la especie PbL^-. Entonces, la ecuación del balance de masas podrá escribirse de la siguiente forma

$$C_{Pb} = [PbL^-] = 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Entonces, mediante la ec. (7.123) sabemos que $C_L = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}.

Si quisiéramos determinar mediante el diagrama logarítmico este punto, podríamos considerar que cuando $C_{Pb} = [PbL^-] = 10^{-2}$ podríamos escribir

$$\log\ [PbL^-] = -2$$

Entonces, buscando el correspondiente valor de la abscisa tendremos que $C_L = 10^{-2}$ mol · dm^{-3}. Es decir, cuando la concentración total del ligando NTA sea la propuesta, el precipitado se disolverá y desaparecerá del depósito.

CAPÍTULO

8

Volumetrías de formación de complejos

8.1 ■ INTRODUCCIÓN

Al hablar de volumetrías de formación de complejos o de volumetrías de complejación, nos referimos exclusivamente a los procedimientos de análisis de iones metálicos en los que se utilizan algunas de las formas ácido-base de los ácidos aminopolicarboxílicos como reactivos valorantes (Tabla 8.1).

Estos ligandos, que también se conocen con el nombre genérico de complexonas, son esencialmente derivados del aminoácido glicina, que contienen, además, diferentes grupos alquilcarboxi unidos a uno o más átomos de nitrógeno. Por ello, forman complejos metálicos de gran estabilidad, ya que al producirse la coordinación del ion central se pueden formar varios anillos quelatantes.

El compuesto más utilizado es el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), que fue introducido en 1945 por G. Schwarzenbach y colaboradores, quienes en sucesivos estudios pusieron de manifiesto la enorme potencialidad analítica de este tipo de ligandos debido, principalmente, a su extraordinaria capacidad para coordinar los más diversos iones metálicos. Así, pronto se supo que el ligando EDTA, formaba complejos de gran estabilidad con todos los cationes de carga superior a +1, incluidos los de los metales alcalinotérreos como Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}.

Sin embargo, la enorme fuerza de este ligando no se confirmó hasta 1955, fecha en la que se publicó un estudio sobre la naturaleza y características de las reacciones de complejación entre el EDTA y una serie muy grande de iones metálicos. Los valores de las constantes de formación encontrados en dicho estudio eran siempre muy grandes, y oscilaban entre $10^{7,2}$, en el caso del complejo Ag^{+}-EDTA, y 10^{36}, para el complejo Co^{3+}-EDTA.

El conocimiento de muchas reacciones nuevas hizo que se estudiaran diversos tipos de procesos de valoración de iones metálicos, que pronto fueron aplicados al análisis de diferentes tipos de muestras. Así, Schwarzenbach y colaboradores pusieron a punto métodos para la determinación de Al^{3+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, iones lantánidos (La^{3+}, Ce^{3+}, Yb^{3+}), etc. y diseñaron un procedimiento para determinar la dureza del agua basado en las reacciones de complejación del EDTA con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+}.

Posteriormente, se hicieron una enorme cantidad de estudios y se diseñaron muchos procedimientos volumétricos de análisis para todo tipo de muestras, algunos de los cuales son considerados hoy día como métodos establecidos dentro del análisis de metales.

La experiencia acumulada sobre la utilidad y las limitaciones del ligando EDTA en procesos de valoración orientó a muchos químicos hacia la síntesis y el estudio del comportamiento de otros ligandos complejantes de similares características aunque con propiedades ligeramente diferentes.

Así, pronto se hicieron experimentos con ligandos tales como los ácidos 1,2-diaminociclohexanotetraacético (DCTA), etilenglicol-bis-(aminoetileter)tetraacético (EGTA) y dietilentetraaminopentaacético (DTPA), tres ácidos orgánicos que contienen grupos iminodiacético unidos de forma diferente. Se conocen también otras complexonas en las que la unidad fundamental de quelación es la glicina unida a una serie de grupos donantes de electrones, como por ejemplo el grupo fenólico en el ácido etilendiaminodi(ác. o-hidroxifenilacético) (EDDHA) o los grupos que contiene OH de tipo alcohol, como el ácido 2-hidroxietilendiaminotetraacético (HEEDTA).

Toda la información existente sobre las reacciones de complejación de estos ligandos indica que se comportan de forma semejante al ligando EDTA, aunque la estabilidad de sus complejos metálicos es ligeramente diferente. Así, sabemos que los complejos formados por el ligando NTA, que son casi siempre mucho más débiles que los complejos con el ligando EDTA, no han encontrado aplicaciones analíticas significativas. Sin embargo, los ligandos DCTA o HEEDTA son, en muchos casos, complejantes más fuertes que el EDTA. Este hecho se ha utilizado para diseñar un método de valoración de Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} y, en algunos casos, Ca^{2+} en medio relativamente ácido.

Los ácidos aminopolicarboxílicos encontraron también aplicaciones industriales importantes. Así, sabemos que se ha utilizado EDTA y NTA en las formulas de detergentes, con objeto de minimizar la presencia de Ca^{2+}, Mg^{2+} y otros iones metálicos en el agua. Igualmente, es conocida la utilización de este tipo de complejantes como agentes enmascarantes en ciertos líquidos industriales, para evitar la precipitación de compuestos metálicos que favorecen las incrustaciones en las calderas, etc.

Los estudios experimentales sobre las reacciones de complejación entre muchos iones metálicos y diferentes especies aniónicas de los ácidos aminopolicarboxílicos que acabamos de mencionar pusieron de manifiesto que

a. casi siempre se formaban complejos altamente solubles, de gran estabilidad que generalmente presentaban una estequiometría 1:1.
b. la formación de los complejos tenía lugar generalmente a gran velocidad, es decir, al añadir el ligando la reacción del metal se producía de forma instantánea.
c. los ligando eran poco selectivos y sus reacciones de complejación dependían del pH del medio.

Estas características hacen que estos reactivos sean los ligandos ideales para el análisis volumétrico de iones metálicos. De hecho, si la fórmula del complejo es conocida y su constante de formación elevada, se obtendrán puntos de equivalencia bien definidos y además existirá una base para realizar los cálculos estequiométricos que conducen al resultado final.

Por otra parte, si la reacción de complejación es rápida, el proceso de valoración se puede realizar en poco tiempo, ya que las adiciones de ligando desde la bureta se pueden hacer de forma casi continua.

La baja selectividad de estos ligandos se debe principalmente a su gran capacidad para formar complejos, ya que, como hemos mencionado, pueden reaccionar con casi todos los iones metálicos existentes en el medio. Además, al comportarse los ligandos como bases polipróticas, los desplazamientos de las reacciones de complejación son siempre dependientes del pH del medio, que determina la cantidad de especie aniónica libre que se puede enlazar al ion metálico. Estas circunstancias, aparentemente poco ventajosas, pueden ser explotadas en cierta forma para aumentar la selectividad de muchos de los ligandos en estudio.

Así, si controlamos estrictamente el pH entre 1 y 3 con una disolución tampón apropiada, podemos determinar los iones tri y tetravalentes sin interferencias de los metales divalentes. Si trabajamos en la zona de pH entre 5 y 6, podremos determinar los metales divalentes exceptuando los alcalinotérreos que, debido a su baja estabilidad relativa, tienen que ser valorados en condiciones más básicas, alrededor de pH = 10.

Si consideramos la puesta a punto del método de valoración de un metal en el laboratorio, pronto comprenderemos que la técnica de trabajo será idén-

TABLA 8.1 Ligandos complexométricos más utilizados

Nombre y fórmula	pK_{an}				
Ác. 1,2-diaminociclohexanotetraacético (DCTA, H_4L)		2,4	3,6	5,8	11,8
$C_6H_{10}[N(CH_2COOH)_2]_2$					
Ác. dietilentriaminopentacético (DTPA, H_5L)	2,0	2,9	4,3	8,8	10,5
$(HCOOCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2(CH_2COOH)_2$					
Ác. etilendiaminotetraacético (EDTA, H_4L)		2,0	2,7	6,3	10,3
$N(CH_2COOH)_2(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$					
Ác. etilenglicol-bis-(aminoetileter)tetraacético (EGTA, H_4L)		1,9	3,2	8,9	9,5
$(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2N(CH_2COOHCH_2)_2$					
Ác. 2-hidroxietilendiaminotetraacético (HEEDTA, H_3L)			2,7	5,4	9,8
$(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2OH$					
Ác. nitrilotriacético (NTA, H_3L)			2	2,6	9,8
$N(CH_2COOH)_3$					

tica a la utilizada en las valoraciones ácido-base. No obstante, el hecho de que los aniones de los ácidos aminopolicarboxílicos puedan formar complejos con cualquier tipo de catión metálico y además que el desplazamiento de las reacciones de complejación dependa del pH, nos hace pensar que el control de las condiciones experimentales debe ser estricto. Por ello, antes de llevar a cabo cualquier experimento se suele hacer una planificación previa, que nos facilita:

a. la elección de las condiciones de trabajo más favorables,
b. la elección de pH de trabajo,
c. la elección de disoluciones tampón,
d. la elección del indicador,
e. el cálculo del error asociado al método propuesto.

Este planteamiento, que se fundamenta en la sistemática de las constantes condicionales, será aplicado a los diferentes ejemplos que componen este capítulo.

8.2 ■ Estudio del proceso de valoración

Supongamos que queremos valorar una disolución que contiene un ion metálico M con una disolución del ligando complejante L, utilizando la siguiente reacción

$$M + L = ML \qquad (8.1)$$

siendo

$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \qquad (8.2)$$

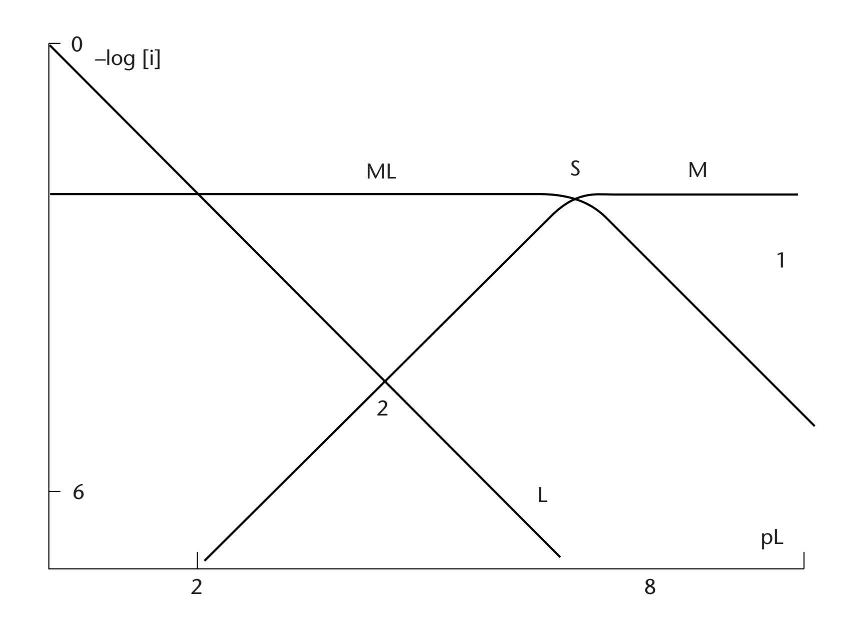


FIGURA 8.1 Diagrama logarítmico del sistema M-L.

En estas condiciones, después de la primera adición de ligando, podremos escribir las siguientes expresiones

Especies en disolución	M, L, ML	
Balance de masas	$C_M = [M] + [ML]$	**(8.3)**
	$C_L = [L] + [ML]$	

Ahora bien, si tenemos en cuenta el diagrama de la Fig. 8.1 (donde $C_M = 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$ y $ß_{ML} = 10^7$), podemos decir que al principio nos encontramos en el entorno del punto 1. En esta zona, se cumple que $[M] = C_M$ y además la concentración del complejo ML es muy baja. Cuando se añade la disolución del ligando L, nos movemos hacia la izquierda e iremos pasando sucesivamente por los puntos S y 2 (punto de equivalencia). En este desplazamiento, vemos que la concentración del complejo ML va aumentando progresivamente y también aumenta la concentración libre del ligando L. Por ello, la variable pL es cada vez menor.

Finalmente, si seguimos añadiendo ligando, rebasaremos el punto 2 y llegaremos a una zona donde vemos que la concentración del complejo se mantiene prácticamente constante mientras que la concentración libre del ligando aumenta progresivamente y disminuye la concentración del metal. Esto nos indica que el complejo ML está totalmente formado a partir del punto 2 y que la adición ulterior de ligando L no afecta prácticamente a la reacción de complejación.

Si quisiéramos establecer las relaciones matemáticas entre las concentraciones de las distintas especies en los referidos puntos del diagrama, podríamos razonar de la siguiente forma:

a. *Punto inicial*. Nos encontramos a la derecha del punto S en la zona del punto 1, donde la adición del ligando es tan pequeña que podemos considerar que la reacción principal no ha comenzado aún y el pM inicial es el que

corresponde a la disolución problema. Es decir, en la zona del punto 1, se cumple lo siguiente

$$C_M = [M] + [ML] = [M]$$

y $$pM = -\log [M] = -\log C_M \tag{8.4}$$

b. *Punto de equivalencia*. Nos indica la estequiometría de la reacción (8.1), ya que cuando se alcance el equilibrio se cumplirá la siguiente condición

$$C_M = C_L$$

Por tanto, teniendo en cuenta las expresiones en (8.4), tendremos

$$[M]_{eq} = [L]_{eq} \tag{8.5}$$

Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde las líneas M y L se cortan y las concentraciones libres del metal y del ligando son iguales.

Para calcular numéricamente el valor de pM en este punto, podemos aplicar la condición (8.5) en la expresión de $ß_{ML}$, teniendo en cuenta la siguiente aproximación

$$C_M = [M] + [ML] \approx [ML]$$

Entonces, podremos obtener las siguientes expresiones

$$ß_{ML} = \frac{C_M}{[M]_{eq}^2}$$

$$[M]_{eq} = \left(\frac{C_M}{ß_{ML}}\right)^{1/2}$$

y $$pM_{eq} = \frac{1}{2}\,(pC_M + \log ß_{ML}) \tag{8.6}$$

La última expresión nos indica que pM_{eq} depende tanto de $ß_{ML}$ como de la concentración total del metal.

8.3 ■ Diagramas logarítmicos de concentración

Las expresiones en las ecs. (8.4) y (8.6), nos permiten determinar teóricamente los puntos más importantes de cualquier valoración complexométrica siempre que no haya reacciones simultáneas importantes.

Como forma alternativa para estudiar los procesos de valoración, se utilizan con frecuencia los diagramas logarítmicos de concentración. Estos diagramas, que pueden obtenerse fácilmente a partir de los valores de C_M y $ß_{ML}$, nos dan una visión más general del sistema y nos permiten hacer cálculos de una forma inmediata.

8.3.1 Construcción del diagrama

Para estudiar la evolución de las reacciones que fundamentan los procesos de valoración, utilizaremos los diagramas logarítmicos de concentración, que nos permitirán leer directamente las posiciones de los puntos final y de equilibrio de cualquier proceso y nos facilitarán el cálculo del error de valoración.

Para construir este tipo de diagrama partimos de la ec. (8.2) y, como en el caso de los equilibrios ácido-base, haremos las siguientes consideraciones.

1. *Punto del sistema*. Nos encontramos en el punto donde se cumple la siguiente condición

$$[M] = [ML] \tag{8.7}$$

Entonces, para hallar la abscisa de este punto, consideraremos la ecuación del balance de masas del metal, que podrá escribirse de la siguiente forma

$$C_M = 2[M] = 2[ML]$$

y

$$\log [M] = \log [ML] = \log \frac{C_M}{2}$$

Para obtener el valor de la ordenada, aplicaremos la condición (8.7) en la expresión de $ß_{ML}$. Entonces, tendremos

$$-\log ß_{ML} = -\log [L] = pL$$

2. *Ecuaciones de las líneas*. Para obtener las ecuaciones de las distintas líneas, haremos las siguientes consideraciones.

Línea ML. Esta línea tiene dos partes diferentes que dependen de la zona de concentración libre del ligando L.

a. $pL \geq pß + 1$. Nos encontramos en la zona del diagrama donde la concentración de ligando es pequeña y podemos suponer que la reacción de complejación se ha desplazado poco. En estas condiciones se formará una cantidad pequeña de la especie ML y la ecuación del balance de masas del metal podrá escribirse como sigue

$$C_M = [M] + [ML] \approx [M]$$

Aplicando esta igualdad en la expresión de $ß_{ML}$, tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log [ML] = \log ß_{ML} + \log C_M - pL$$

b. $pL \leq pß - 1$. Nos encontramos en la zona del diagrama a la izquierda del punto S, donde podemos suponer que la reacción de complejación se ha completado. En estas condiciones quedará una cantidad pequeña de la especie M y la ecuación del balance de masas del metal podrá escribirse como sigue

$$C_M = [M] + [ML] = [ML]$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log [ML] = \log C_M$$

Es decir, la línea ML será una paralela al eje de pL.

Línea M. Esta línea tiene dos partes diferentes que dependen de la zona de concentración de ligando L.

a. $pL \geq pß_{ML} + 1$. Nos encontramos en la zona del diagrama donde la concentración de ligando es pequeña y podemos suponer que la reacción de complejación se ha desplazado poco. En estas condiciones de formará una cantidad pequeña de la especie ML y la ecuación del balance de masas podrá escribirse como sigue

$$C_M = [M] + [ML] \approx [M]$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log [M] = \log C_M$$

Es decir, en esta zona del diagrama la línea M es una paralela al eje de pL.

b. $pL \leq pß_{ML} - 1$. Nos encontramos en la zona del diagrama donde la concentración de ligando es grande y podemos suponer que la reacción de complejación se ha completado. En estas condiciones quedará una cantidad pequeña de la especie M y la ecuación del balance de masas podrá escribirse como sigue

$$[ML] \approx C_M$$

Aplicando esta igualdad a la expresión de $ß_{ML}$ tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log [M] = \log ß_{ML} - \log C_M + pL$$

Es decir, la línea M será una recta de pendiente +1, que se traza desde el punto S (Fig. 8.1).

8.4 ■ Ecuaciones simplificadas de las curvas de valoración

Para seguir detalladamente la evolución de una reacción complexométrica en un proceso de valoración, se suele construir una curva de valoración, representando el valor del pM = – log [M] en función de una variable que tenga relación con el número de moles de ligando añadido desde la bureta.

Si, como es habitual, utilizamos los símbolos "o" para las disoluciones en el vaso de medida y "T" para los reactivos en las buretas, la citada variable podrá definirse de la siguiente forma

$$a = \frac{n_L}{n_M} = \frac{C_T V_T}{C_o V_o} = \left(\frac{C_T}{C_o V_o}\right) V_T = f(V_T) \qquad \textbf{(8.8)}$$

o igualmente, $$a = \frac{C_L}{C_M} = \frac{\frac{C_T V_T}{V_{tot}}}{\frac{C_o V_o}{V_{tot}}} = \frac{C_T V_T}{C_o V_o}$$

Es decir, a representa la relación entre el número total de moles de ligando añadido por mol de metal en la disolución problema.

Para poder expresar el valor de pM en función de la variable a, partimos de las ecuaciones del balance de masas del metal y del ligando así como de la expresión de la constante de formación de la reacción principal.

8.4.1 Formación de un complejo del tipo ML

Para estudiar un proceso de valoración que se basa en una reacción como la descrita en la ec. (8.1), podemos considerar que, una vez iniciada la adición de ligando, existirán las siguientes especies

Especies en disolución M, L, ML

y las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} C_M &= [M] + [ML] \\ C_L &= [L] + [ML] \end{aligned} \tag{8.9}$$

Además,

$$ß_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \tag{8.10}$$

Estas expresiones, nos permiten escribir lo siguiente

$$\begin{aligned} [ML] &= C_M - [M] \\ [ML] &= C_L - [L] \end{aligned} \tag{8.11}$$

y, teniendo en cuenta la ec. (8.8), llegaremos a la siguiente expresión

$$[L] = aC_M + C_M + [M] = (a-1)C_M + [M] \tag{8.12}$$

Aplicando ahora las expresiones de [ML] de la ec. (8.9) y [L] de la ec. (8.12) en la expresión de $ß_{ML}$, tendremos

$$ß_{ML} = \frac{C_M - [M]}{[M]((a-1)C_M + [M])} \tag{8.13}$$

En esta ecuación se conocen C_M, C_L y $ß_{ML}$, por tanto, dando valores arbitrarios entre 0 y 1,5 a la variable a, podemos obtener los valores correspondientes de [M] y pM y representar después la curva de valoración.

En la práctica docente, sin embargo, es suficiente obtener la curva de forma aproximada y para ello consideraremos solamente los valores (pM, a) de los puntos más significativos. Como en casos anteriores, las zonas y puntos más significativos de la curva de valoración son

a. antes del punto de equivalencia $a < 1$
b. punto de equivalencia $a = 1$
c. pasado el punto de equivalencia $a > 1$

Por tanto, si tenemos en cuenta los siguientes datos elegidos arbitrariamente, $C_M = 10^{-2}$ mol · dm^{-3} y $ß_{ML} = 10^7$, podremos hacer las siguientes consideraciones

a. *Antes del punto de equivalencia*. En el diagrama de la Fig. 8.1 nos encontramos a la derecha del punto S, en la zona donde la concentraciones del ligando L y del complejo ML, se pueden considerar despreciables. En dicho

caso, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_M = [M] + [ML]$$
$$C_L = aC_M = [L] + [ML] \approx [ML]$$

y

$$[M] = (1 - a) \cdot C_M$$

Finalmente, tomando logaritmos, tendremos

$$pM = -\log\ (1 - a) - \log\ C_M \quad (8.14)$$

Reemplazando por los datos del problema, tendremos

$$pM = -\log(1 - a) + 2$$

Ahora, dando valores a la variable a se obtiene el conjunto de pares de valores (pM, a) que nos han permitido construir la parte inferior de la curva de valoración de la Fig. 8.2.

b. *Punto de equivalencia*. Como la estequiometría de la reacción es 1:1, en este punto se cumplirá lo siguiente

$$C_M \approx [ML]$$
$$C_M = C_L$$

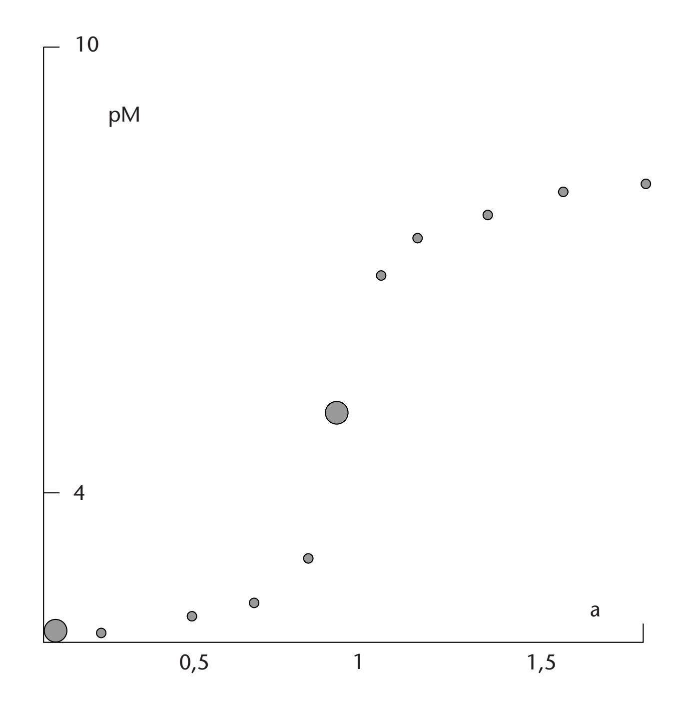


FIGURA 8.2 Curva de valoración con formación de la especie ML.

teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas podremos escribir las siguientes expresiones

$$[M]_{eq} + [ML]_{eq} = [L]_{eq} + [ML]_{eq}$$
$$[M]_{eq} = [L]_{eq}$$

y
$$pM = \frac{1}{2}(\log ß_{ML} + pC_M) \tag{8.15}$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama. Por tanto, el valor de la ordenada de este punto nos proporcionará el valor de pM_{eq}. Es decir, la ordenada del punto 2 nos indica

$$pM_{eq} = pL_{eq} = 4{,}5$$

c. *Pasado el punto de equivalencia*. En el diagrama logarítmico de la Fig. 8.1 nos encontramos a la izquierda del punto 2. En esta zona, el complejo ML está totalmente formado y su concentración es prácticamente constante, mientras que la concentración del ion metálico es muy pequeña. Entonces, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_M = [M] + [ML] \approx [ML]$$
$$C_L = aC_M = [L] + [ML] = [L] + C_M$$
$$[L] = (a-1)C_M$$

Aplicando los términos [ML] y [L] en la expresión de $ß_{ML}$, tendremos

$$ß_{ML} = \frac{C_M}{[M](a-1)C_M}$$

Y, tomando logaritmos,

$$pM = \log ß_{ML} + \log (a-1) \tag{8.16}$$

Finalmente, teniendo en cuenta los datos del problema

$$pM = 7 + \log (a-1)$$

Esta ecuación nos ha permitido construir la última parte de la curva de valoración de la Fig. 8.2.

En la obtención de las ecs. (8.14) y (8.15) no se ha tenido en cuenta el efecto de dilución, que hace variar de forma simultánea las concentraciones totales del metal y del ligando en el curso de la valoración. Por otra parte, pasado el punto de equivalencia, la ec. (8.16) nos indica que el valor de pM no depende de la concentración.

Si quisiéramos generar ecuaciones más exactas de los distintos tramos de la curva, tenemos que introducir algunos términos correctores. Así, si suponemos que valoramos V_o cm^3 de una disolución del ion metálico M, de concentración C_o $mol \cdot dm^{-3}$, con V_T cm^3 de una disolución del ligando complejante L, de concentración C_T $mol \cdot dm^{-3}$, podremos escribir las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$C_M = [M] + [ML] = \frac{C_o V_o}{V_{tot}}$$

$$C_L = [L] + [ML] = \frac{C_T V_T}{V_{tot}}$$

Ahora bien, como las simplificaciones introducidas anteriormente en las ecuaciones de los distintos tramos de la curva siguen siendo adecuadas, podemos repetir el procedimiento para obtener las ecs. (8.14) a (8.16) y llegaremos al siguiente conjunto de expresiones

i. Antes del p.e. $$pM = -\log [M] = -\log \frac{C_o V_o}{V_{tot}} - \log (1 - a) \quad (8.17)$$

ii. Punto de equivalencia $$pM = -\log [M] = \frac{1}{2} (\log ß_{ML} - \log \frac{C_o V_o}{V_{tot}})$$

iii. Pasado el p.e. $$pM = -\log [M] = \log ß_{ML} + \log \frac{C_T V_T - C_o V_o}{C_o V_o}$$

8.5 ■ Representación de un sistema

Las ecuaciones que acabamos de obtener, que nos permiten representar diversos tipos de curvas de valoración, se refieren a disoluciones hipotéticas que sólo contienen un ion metálico y un ligando complejante. La realidad es, sin embargo, algo diferente.

Cuando se realiza un proceso de valoración se lleva a cabo el desplazamiento de una reacción, que llamamos reacción principal, en la que se forma el complejo ML; para que esto se consiga, es necesario acondicionar químicamente la disolución problema.

Como método general, el desplazamiento de la reacción principal se logra añadiendo a la muestra original otras especies químicas, como por ejemplo disoluciones de tamponamiento, para mantener el pH constante, o reactivos enmascarantes que puedan inhibir el efecto negativo de la presencia de iones interferentes, etc.

Estas especies añadidas participan en reacciones con los constituyentes principales de la reacción (M y L) dando lugar a nuevas especies químicas. A estas reacciones las denominamos simultáneas.

El cálculo manual directo de la función $pM = f(V_T)$ con un conjunto tan grande de reacciones no es fácil por lo que lo más conveniente es utilizar un programa de ordenador preparado específicamente para ello.

Como alternativa, se utiliza la sistemática de las constantes condicionales de Ringbóm, que introduce expresiones que nos llevan a ecuaciones sencillas que permiten estudiar gráfica y numéricamente el equilibrio. Es decir, una vez conocidas estas constantes, podemos obtener el diagrama logarítmico del sistema y estudiar los diversos aspectos de la valoración de iones metálicos.

A continuación, aplicaremos la sistemática de las constantes condicionales al estudio de diversos problemas de valoración y llegaremos a describir el equilibrio a partir de las ecuaciones del balance de masas y la expresión de la constante de formación de la especie principal, ML.

8.5.1 Expresión de la constante condicional

Para estudiar un sistema en el que existen una reacción principal y varias reacciones simultáneas, tenemos que determinar primeramente la expresión de la constante condicional.

Consideremos una reacción del tipo

$$M + L = ML \qquad (8.18)$$

siendo

$$ß_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

que tiene lugar en un medio en el que también se producen las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} M + nA &= MA_n \qquad ß_n \\ L + sH^+ &= H_sL \qquad ß_{as} \end{aligned} \qquad (8.18a)$$

Así, cuando se alcance el equilibrio, se establecerán las siguientes relaciones

Especies en disolución M, L, A, H_sL, ML, MA_n

Balance de masas $C_M = [M] + [ML] + \sum[MA_n]$

$$C_L = [L] + \sum[H_sL] + [ML]$$

Entonces, podremos hacer las siguientes consideraciones.

1. *Expresión de las concentraciones condicionales*. A partir de las ecuaciones del balance de masas podremos obtener las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} C_M - [ML] &= [M] + \sum[MA_n] = [M'] \\ C_L - [ML] &= [L] + \sum[H_sL] = [L'] \end{aligned} \qquad (8.19)$$

siendo $C_M - [ML] = [M']$

y $C_L - [ML] = [L']$

las expresiones de las concentraciones condicionales del metal y del ligando principal.

Si ahora tenemos en cuenta las expresiones de las distintas constantes de equilibrio en 8.18 y 8.18a, podremos escribir lo siguiente

$$\begin{aligned} [M'] &= [M] + [MA_n] = [M](1 + \sum ß_n[A]^n) \\ [L'] &= [L] + [H_sL] = [L](1 + \sum ß_{as}[H^+]^s) \end{aligned} \qquad (8.20)$$

2. *Constante condicional*. Para obtener la expresión de la constante condicional de la especie ML en las condiciones experimentales indicadas, despejaremos los términos [M] y [L] de la ec. (8.20) y los aplicaremos en la expresión de $ß_{ML}$. Entonces tendremos

$$\frac{ß_{ML}}{(1 + \sum ß_n[A]^n)(1 + \sum ß_{as}[H^+]^s)} = \frac{[ML]}{[M'][L']} \qquad (8.21)$$

y, tomando logaritmos, tendremos

$$\log ß_{ML} - \log (1 + \sum ß_n [A]^n) - \log (1 + \sum ß_{as} [H^+]^s) = \log \frac{[ML]}{[M'][L']} \quad (8.22)$$

Esta expresión define el equilibrio, y el término

$$\log ß'_{ML} = \log ß_{ML} - \log (1 + \sum ß_n [A]^n) - \log (1 + \sum ß_{as} [H^+]^s) \quad (8.23)$$

se conoce con el nombre de constante condicional.

8.6 ■ Curvas de valoración a partir de constantes condicionales

Formalmente, para obtener las ecuaciones que nos permitan representar curvas de valoración en sistemas en los que tienen lugar reacciones simultáneas, sólo es necesario sustituir los términos $ß_{ML}$ y [M] o pM por los correspondiente valores condicionales $ß'_{ML}$, [M'] o pM' y obtener, posteriormente, el diagrama logarítmico y la curva de valoración, como en los casos anteriores.

Así, en un estudio de este tipo, realizamos los siguientes pasos

1. Cálculo de la constante condicional
2. Representación del diagrama logarítmico
3. Representación de la curva de valoración

Para ilustrar este procedimiento, obtendremos la curva de valoración de un proceso en el que se forma un complejo principal del tipo ML en unas condiciones experimentales en la que se producen diversas reacciones simultáneas, tanto del metal como del ligando.

EJEMPLO ■ 8.1

Se valora una disolución que contiene 10^{-3} mol · dm^{-3} de Ni^{2+} con una disolución del ligando EDTA a pH = 9 en presencia del tampón NH_4^+ / NH_3 (C_{NH_3} = 0,15 mol · dm^{-3}). Obtener la curva de valoración.

Para estudiar este problema tendremos en cuenta el siguiente conjunto de reacciones

Reacción principal	$Ni^{2+} + L^{4-} = NiL^{2-}$	$\log ß_{NiL} = 18{,}6$	(8.24)
Reacciones simultáneas	$Ni^{2+} + 4NH_3 = Ni(NH_3)_4^{2+}$	$\log ß_4 = 7{,}8$	
	$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	$\log ß_{a1} = 9{,}3$	
	$L^{4-} + nH^+ = H_nL$		

y además, los siguientes valores de concentración: $[NH_4^+] = 10^{-1}$ y $[NH_3] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol · dm^{-3}.

Para desarrollar este ejercicio tenemos que calcular primeramente la constante condicional de formación de la especie NiL^{2-}.

1. *Descripción del sistema*. Si tenemos en cuenta las reacciones propuestas en la ec. (8.24) podemos considerar que a partir del momento en que se añade la primera gota de ligando, existirán las siguientes especies

Principales — Ni^{2+}, L^{4-}, NiL^{2-}
Simultáneas — $Ni(NH_3)_4^{2+}$, NH_3, NH_4^+, H_nL

Y las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_{Ni} - [NiL^{2-}] = [Ni^{2+}] + [Ni(NH_3)_4^{2+}] = [Ni']$$

siendo
$$C_{Ni} - [NiL^{2-}] = [Ni'] = [Ni^{2+}] + [Ni(NH_3)_4^{2+}]$$
$$= [Ni^{2+}](1 + ß_4[NH_3]^4)$$

la expresión de la concentración condicional de Ni.

y
$$C_L - [NiL^{2-}] = [L^{4-}] + \sum [H_nL] = [L^{4-}](1 + \sum [H_nL]) = [L']$$

siendo,
$$C_L - [NiL^{2-}] = [L'] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

la expresión de la concentración condicional del ligando principal.

Si ahora despejamos los términos $[Ni^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ de las expresiones del balance de masas y los aplicamos en la expresión de $ß_{NiL}$, tendremos

$$ß_{NiL} = \frac{[NiL^{2-}]}{[Ni^{2+}][L]}$$

y
$$ß_{NiL} = \frac{[NiL^{2-}]}{\dfrac{[Ni']}{1 + ß_4[NH_3]^4} \times \dfrac{[L']}{1 + \sum ß_{an}[H^+]^n}}$$

Haciendo operaciones, tomando logaritmos y ordenando, llegaremos fácilmente a las siguientes expresiones

$$\log ß_{NiL} - \log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) - \log ((1 + ß_4[NH_3]^4) = \tag{8.25}$$
$$= \log \frac{[NiL^{2-}]}{[Ni'][L']}$$

En esta ecuación,

$$\log ß'_{NiL} = \log ß_{NiL} - (\log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) - \log(1 + ß_4[NH_3]^4)) \tag{8.26}$$

el término, $ß'_{NiL}$ se denomina constante condicional, se representa por $ß'_{ML}$ y se calculará a partir de los datos del problema.

2. *Cálculo de la constante condicional*. Para calcular el valor de esta constante, volvemos a la ec. (8.26), que nos permitirá escribir lo siguiente

$$\log ß'_{NiL} = \log ß_{NiL} - (\log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) - \log (1 + ß_4[NH_3]^4))$$

y considerando los datos del problema,

$$\log ß'_{NiL} = 18{,}8 - \log (1 + 10^{10,3}(10^{-9}) + 10^{16,6}(10^{-9})^2 +$$
$$+ 10^{19,2}(10^{-9})^3 + 10^{21,2}(10^{-9})^4) - \log (1 + 10^{7,8}(5 \cdot 10^{-2})^4) = 14{,}4$$

Una vez obtenido el valor de la constante $ß'_{ML}$, tendremos en cuenta de nuevo la ec. (8.25) y obtendremos la siguiente expresión.

$$\log \frac{[NiL^{2-}]}{[Ni']} = 14,4 - pL'$$

Esta ecuación describe el equilibrio del sistema en las condiciones experimentales propuestas.

3. *Diagrama logarítmico*. A partir de esta expresión y teniendo en cuenta los razonamientos expuestos anteriormente, las ecuaciones de las distintas líneas del diagrama serán

Punto del sistema $\quad S = S\left(\log\ ß'_{NiL}, \log \frac{C_{Ni}}{2}\right) = S(-3{,}3,\ 14{,}4)$

$pL' > \log ß'_{NiL} + 1 \quad \log [Ni'] = \log C_{Ni} = -3$

$pL' < \log ß'_{NiL} - 1 \quad \log [Ni'] = \log ß'_{NiL} + \log C_{Ni} + pL' = -17{,}4 + pL$

$pL' < \log ß'_{NiL} - 1 \quad \log [NiL^{2-}] = \log C_{Ni} = -3$

$pL' > \log ß'_{NiL} + 1 \quad \log [NiL^{2-}] = \log ß'_{NiL} + \log C_{Ni} - pL'$
$= -11{,}4 - pL$

El diagrama condicional del sistema se muestra en la Fig. 8.3a.

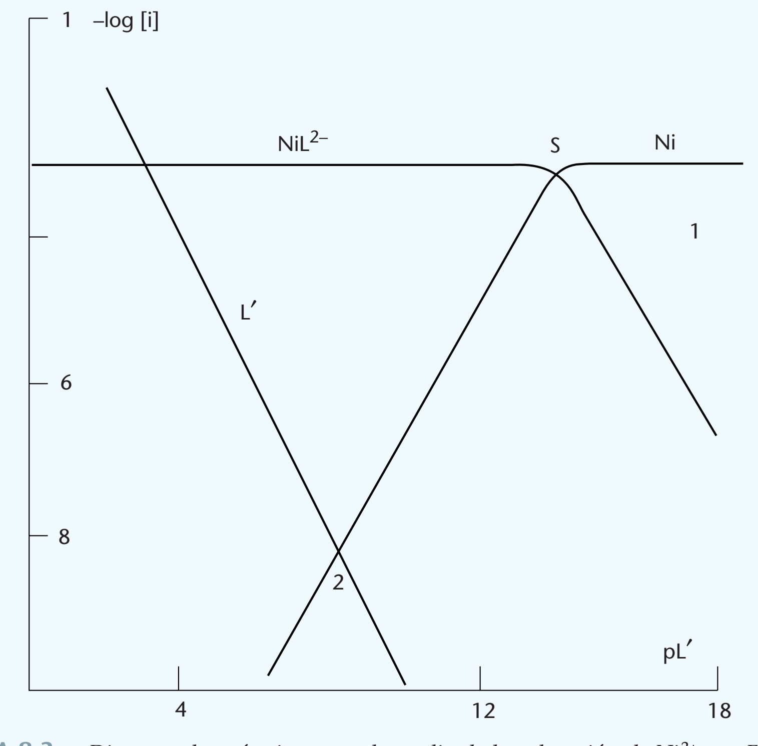


FIGURA 8.3a Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de Ni^{2+} con EDTA.

4. *Curva de valoración*. Conocido el valor de la constante condicional $ß'_{NiL}$, podemos hacer los mismos razonamientos y cálculos desarrollados anteriormente o, mucho mejor, sustituir los valores de $ß'_{NiL}$ y C_{Ni} en las ecs. (8.14) a (8.16) y obtener el siguiente conjunto de ecuaciones

a. Antes del p.e. $pNi' = -\log(1-a) - \log C_{Ni} = -\log(1-a) + 3$

b. Punto de equivalencia $pNi' = \frac{1}{2}(\log ß'_{NiL} - \log C_{Ni}) = 8{,}7$

c. Pasado el p.e. $pNi' = \log ß'_{NiL} + \log(a-1) = 14{,}4 + \log(a-1)$

que nos ha permitido obtener la curva de valoración de la Fig. 8.3b.

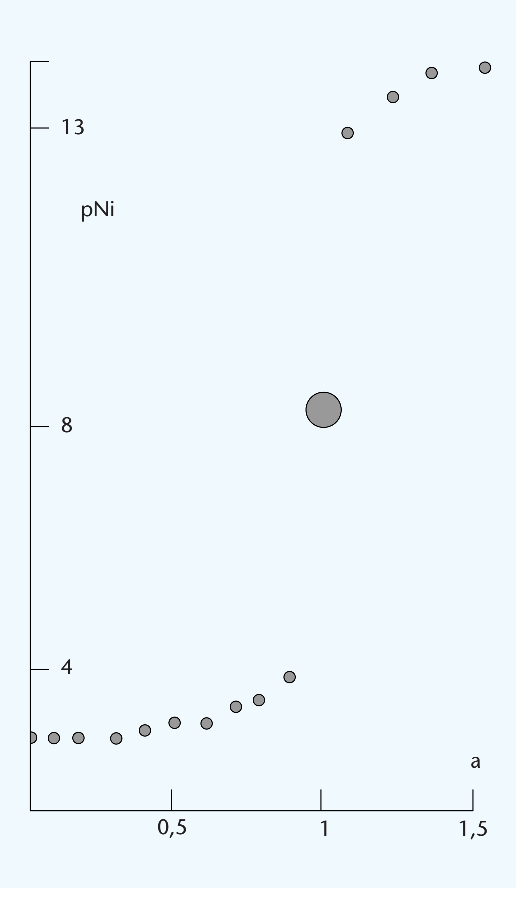


FIGURA 8.3b Curva de valoración del ion Ni^{2+} con EDTA a pH = 9.

EJEMPLO ■ 8.2

Construir la curva de valoración del ion Cu^{2+} con el ligando EDTA en presencia de ion citrato (A^{4-}) a pH = 9. Utilizar el siguiente conjunto de reacciones y constantes

Reacción principal	$Cu^{2+} + L^{4-} = CuL^{2-}$	$\log K_{CuL} = 18{,}8$
Reacciones simultáneas	$Cu^{2+} + A^{4-} = CuA^{2-}$	$\log ß_{CuA} = 18$

$$L^{4-} + n\,H^+ = H_nL$$

$$A^{4-} + H^+ = HA^{3-} \qquad \log ß_1 = 16$$

$$A^{4-} + 2\,H^+ = H_2A^{2-} \qquad \log ß_2 = 21{,}5$$

$$A^{4-} + 3\,H^+ = H_3A^- \qquad \log ß_3 = 26{,}3$$

$$A^{4-} + 4\,H^+ = H_4A\ ac \qquad \log ß_4 = 29{,}3$$

y considerar los siguientes valores de concentración: $C_{Cu} = 10^{-2}$ y $C_A = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$.

1. *Descripción del sistema*. Teniendo en cuenta estas reacciones, podremos considerar que cuando se inicie la valoración existirán en el equilibrio las siguientes especies

Principales	Cu^{2+}, L^{4-}, CuL^{2-}
Simultáneas	H_nL, H_rA, A^{4-}, CuA^{2-}

Y las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_{Cu} - [CuL^{2-}] = [Cu^{2+}] + [CuA^{2-}] = [Cu']$$

siendo,
$$C_{Cu} - [CuL^{2-}] = [Cu^{2+}] + [CuA^{2-}] = [Cu^{2+}](1 + ß_4[A^{4-}])$$

y
$$C_L - [CuL^{2-}] = [L^{4-}] + \sum[H_nL] = [L']$$

siendo
$$C_L - [CuL^{2-}] = [L'] = [L^{4-}] + \sum[H_nL] = [L^{4-}](1 + ß_{an}[H^+]^n)$$

2. *Cálculo de la constante condicional*. Si ahora despejamos de estas expresiones los términos $[Cu^{2+}]$ y $[L^{4-}]$, y los sustituimos en la expresión de $ß_{CuL}$, tendremos

$$\log\ ß_{CuL} - \log\ (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) - \log\ (1 + ß_4[A^{4-}]) = \log\ \frac{[CuL^{2-}]}{[Cu'][L']}$$

siendo
$$\log\ ß'_{CuL} = \log\ ß_{CuL} - \log\ (1 + \sum ß_n[H^+]^n) - \log\ (1 + ß_4[A^{4-}])$$

la expresión de la constante condicional.

Aplicando ahora los datos del problema,

$$\log\ ß'_{CuL} = 18{,}8 - 1{,}4 - \log(1 + ß_4[A^{4-}])$$

Para determinar el valor de la concentración del ion A^{4-} libre a partir de la ecuación del balance de masas del ion citrato y de las expresiones de sus constantes de protonación podemos escribir lo siguiente

$$[A^{4-}] \approx \frac{C_A}{1 + \sum ß_{ar}[H^+]^r}$$

y, como pH = 9, tendremos

$$[A^{4-}] \approx \frac{10^{-1}}{10^7 + 10^{6,9}} = 10^{-8,3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Aplicando este valor en la expresión de $ß_{CuL}$,

$$\log ß'_{CuL} = 18{,}8 - 1{,}4 - 9{,}7 = 7{,}7$$

A partir de este valor, el sistema puede ser descrito mediante la siguiente ecuación

$$\log \frac{[CuL^{2-}]}{[Cu']} = 7{,}7 - pL'$$

3. *Diagrama logarítmico*. Una vez obtenida la expresión que limita el equilibrio condicional, podremos obtener el diagrama logarítmico del sistema, Fig. 8.4a. Para ello consideraremos las siguientes ecuaciones

Punto del sistema $\quad S = S\left(\log ß_{CuL}, \log \frac{C_{Cu}}{2}\right) = S\,(7{,}7, -2{,}3)$

$pL' > \log ß'_{CuL} + 1 \quad \log [Cu'] = \log C_{Cu} = -2$

$pL' < \log ß'_{CuL} - 1 \quad \log [Cu'] = \log ß_{ML}' + \log C_{Cu} + pL' = -9{,}7 + pL'$

$pL' < \log ß'_{CuL} - 1 \quad \log [CuL^{2-}] = \log C_{Cu} = -2$

$pL' > \log ß'_{CuL} + 1 \quad \log [CuL^{2-}] = \log ß_{ML}' + \log C_{Cu} - pL' = 5{,}7 - pL'$

4. *Curva de valoración*. Aplicando este valor en las ecs. (8.14) a (8.16), hemos obtenido el siguiente conjunto de ecuaciones

a. Antes del punto de equivalencia $\quad pCu' = -\log(a - 1) + 2$
b. Punto de equivalencia $\quad pCu' = 4{,}85$
c. Pasado el punto de equivalencia $\quad pCu' = 7{,}7 + \log(a - 1)$

que nos han permitido dibujar la curva de valoración de la Fig. 8.4b.

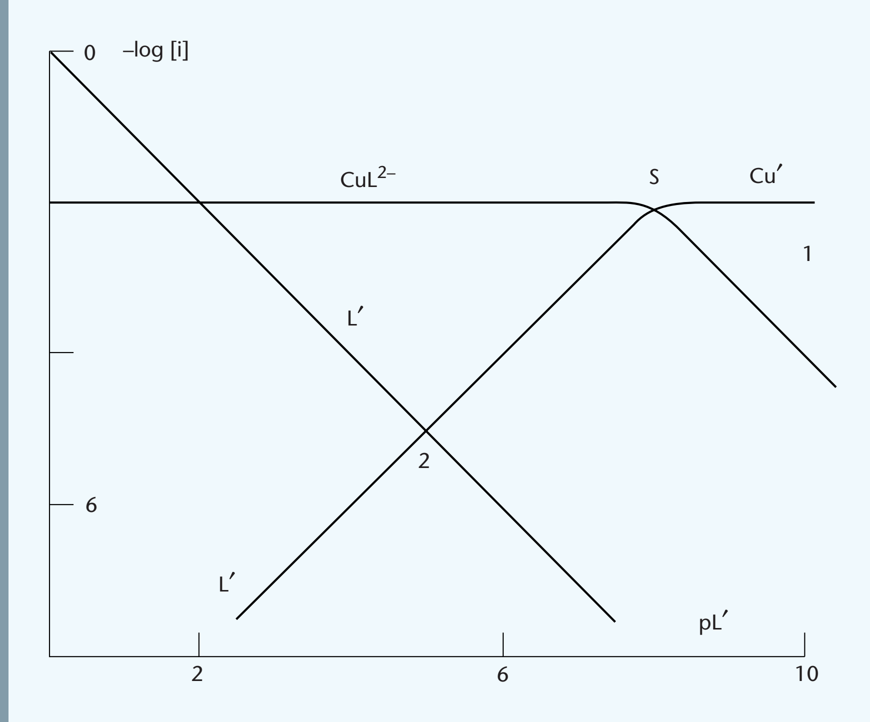


FIGURA 8.4a Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de ion Cu^{2+} con EDTA en medio citrato.

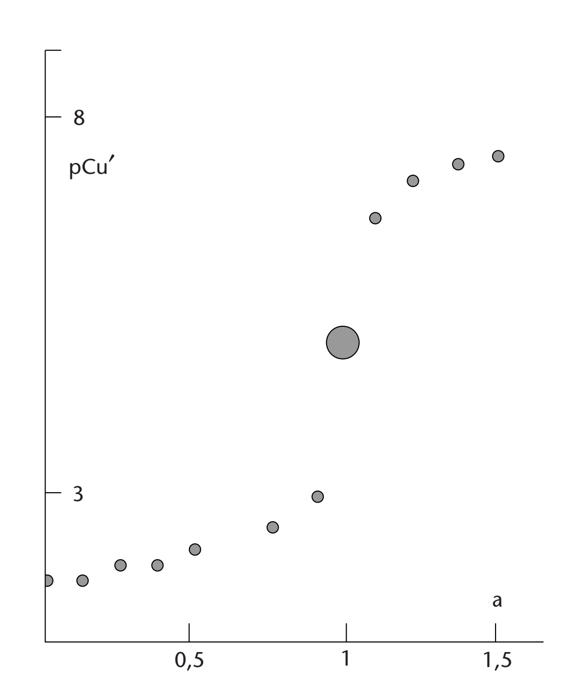


FIGURA 8.4b Curva de valoración del ion Cu^{2+} con EDTA a pH = 9 en presencia de ion citrato.

8.7 ■ DETERMINACIÓN DEL PUNTO FINAL CON INDICADORES METALOCRÓMICOS

El punto final de una valoración complexométrica puede determinarse tanto por métodos visuales como por métodos instrumentales. No obstante, en este apartado sólo presentaremos los métodos visuales, ya que son los más sencillos y los más utilizados tanto en la práctica docente como en los laboratorios de análisis químico.

Los primeros indicadores visuales usados en complexometría eran indicadores ácido-base, que cambiaban de color con la variación de acidez y consecuentemente del pH, producida en el desplazamiento de la reacción principal de complejación, que se representaba de la siguiente forma

$$M^{n+} + H_2L^{2-} = ML^{(n-4)+} + 2\ H^+$$

Este tipo de indicadores fue pronto sustituido por los llamados indicadores metalocrómicos, introducidos por Schwarzenbach hacia el año 1945.

Estos indicadores son colorantes orgánicos que tienen la capacidad de formar complejos con los iones metálicos que valoramos. Estos complejos tienen colores diferentes que los que presentan tanto las forma libre como las formas protonadas del indicador. Por ello, se dispone de un sistema de dos colores diferentes, cuya transición nos puede servir para indicar que hemos llegado al punto final de la valoración.

Los primeros indicadores metalocrómicos fueron la murexida y el negro de eriocromo T, que se utilizaron preferentemente en la valoración de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+}. Más tarde, al aumentar el interés por otros tipos de muestras, se empezaron a utilizar nuevos indicadores tales como el violeta de pirocatecol o

el naranja de xilenol, que facilitaron el análisis volumétrico de una gran cantidad de iones metálicos en condiciones experimentales muy diversas.

Para explicar teóricamente el funcionamiento de un indicador metalocrómico, partimos del hecho que al añadir unas gotas de indicador a la disolución que contiene el ion metálico tiene lugar la siguiente reacción

$$M + I = MI \qquad ß_{MI} \qquad (8.27)$$

siendo
$$ß_{MI} = \frac{[MI]}{[M][I]}$$

Ahora bien, como el indicador I, además de formar complejos del tipo MI puede participar en reacciones de protonación

$$I + sH^+ = H_sI$$

$$ß_{aI} = \frac{[H_sI]}{[I][H^+]^s}$$

parece más conveniente estudiar su comportamiento teórico a partir de la sistemática de las constantes condicionales.

1. *Cálculo de la constante condicional*. Para determinar la expresión de la constante condicional del complejo metal-indicador, tenemos que pensar que el indicador se añade a la disolución problema M-L y tiene, además, una concentración muy pequeña.

Como sistema modelo, suponemos también que trabajamos con una disolución tampón NH_4^+-NH_3 y que el metal en estudio forma complejos con el ligando NH_3.

Entonces, cuando se alcance el equilibrio, las ecuaciones del balance de masas del metal y del indicador, podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_M = [M] + [ML] + \sum [M(NH_3)_r^{2+}] + [MI]$$

Ahora bien, como añadimos una cantidad muy pequeña de indicador, podemos pensar que la concentración del complejo MI será despreciable y podremos escribir

$$C_M - [ML] = [M] + \sum [M(NH_3)_r^{2+}] = [M'] = [M](1 + \sum ß_r [NH_3]^r)$$

$$C_I - [MI] = [I] + \sum [H_nI] = [I'] = [I](1 + \sum ß_{aI} [H^+]^s)$$

Si ahora despejamos los términos [M] y [I] y los sustituimos en la expresión de $ß_{MI}$, podremos obtener la siguiente expresión

$$\log ß_{MI} - \log (1 + \sum ß_{aI} [H^+]^s) - \log (1 + \sum ß_r [NH_3]^r) = \log \frac{[MI]}{[M'][I']} \qquad (8.28)$$

siendo

$$\log ß'_{MI'} = \log ß_{MI} - \log (1 + \sum ß_{aI} [H^+]^s) - \log (1 + \sum ß_r [NH_3]^r)$$

la expresión de la constante condicional del complejo metal-indicador

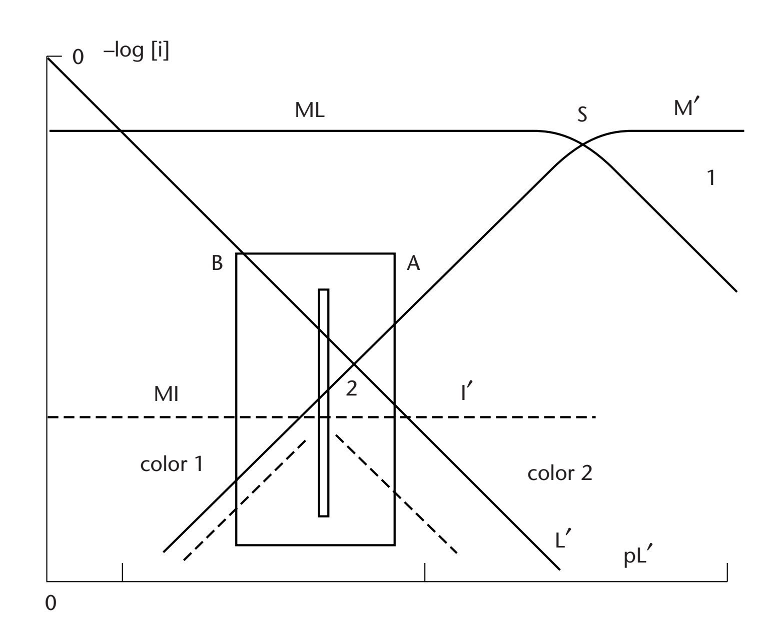


FIGURA 8.5 Diagrama logarítmico del sistema indicador.

Si ahora sustituimos el valor de $ß'_{ML}$ en la ec. (8.28), tendremos

y $$\log \frac{[MI]}{[M']} = \log ß'_{MI'} - pI' \tag{8.29}$$

Con esta ecuación podremos obtener las ecuaciones de las distintas líneas del diagrama logarítmico del sistema M-I.

2. *Diagrama logarítmico*. En la Fig. 8.5 se ha representado el diagrama logarítmico del indicador ($C_I = 10^{-5}$ mol · dm^{-3}) mediante las siguientes ecuaciones

Punto del sistema $S = S\,(\log ß_{MI}, \log \frac{C_I}{2})$

$$pI' > \log ß_{MI} + 1 \qquad \log [M'] = \log C_I = -5$$
$$pI' < \log ß_{MI} - 1 \qquad \log [M'] = -\log ß'_{MI} + \log C_I + pL'$$

$$pI' < \log ß_{MI} + 1 \qquad \log [MI] = \log C_I = -5$$
$$pI' > \log ß_{MI} - 1 \qquad \log [MI] = \log ß'_{MI} + \log C_I - pL'$$

3. *Transición del indicador*. Para determinar el intervalo de pM' en el que se produce el cambio de color del indicador, partimos de la ec. (8.29) y cambiamos de signo. Entonces llegaremos a la siguiente expresión

$$pM' = -\log [M'] = \log ß_{MI'} - \log \frac{[MI]}{[I']} \tag{8.30}$$

Ahora bien, como las especies MI e I' tienen colores diferentes, el color de la disolución problema durante la valoración dependerá del valor de la relación [MI] / [I'].

En este contexto, es costumbre suponer que la zona de transición del indicador representa una situación intermedia entre los colores de las especies MI

e I'. Así, la aparición de esta mezcla de colores se produce cuando las concentraciones de las especies MI y I', cumplen la siguiente condición

$$0,1 \le \frac{[MI]}{[I']} \le 10 \qquad \textbf{(8.31)}$$

Entonces, aplicando estas condiciones a la ec. (8.30), tendremos

$$pM' = \log ß'_{MI} \pm 1$$

Esta expresión nos indica que existe un intervalo de aproximadamente 2 unidades de pM donde la disolución problema pasa del color a al color b (Fig. 8.5). El punto medio de este intervalo, que conocemos también como transición del indicador, pM'_{tr}, corresponderá a

$$pM'_{tr} = \log ß'_{MI} \qquad \textbf{(8.32)}$$

Es decir, el valor de la constante condicional del complejo metal-indicador, determina el punto medio del intervalo de transición y nos indica el punto del diagrama donde cambia de color el indicador.

Así, si nos fijamos en el diagrama de la Fig 8.5, la franja central del intervalo A-B nos marca la posición del punto final, y sus intersecciones con las diferentes líneas nos permitirá calcular los valores de pM'_f, pL'_f, ML_f, etc.

En la práctica, la información química para determinar la transición del indicador es de dos tipos.

a. Cuando conocemos las constantes de formación del complejo metal-indicador, $ß_{MI}$, y las constantes de protonación del indicador, $ß_{aI}$, tenemos que hacer los cálculos pertinentes para describir el equilibrio condicional del sistema y determinar la constante condicional $ß'_{MI}$, según indica la ec. (8.28).
b. Cuando a través de la bibliografía conocemos el término pM'_{tr}. Es decir, si en la bibliografía obtenemos un valor de pM'_{tr} para un determinado valor de pH, tenemos que entender, que este término representa la siguiente expresión,

$$pM'_{tr} = \log ß_{MI} - \log\,(1 + ß_{aI}[H^+]^s)$$

Por ello, el valor de la bibliografía y debe ser corregido cuando trabajamos en un sistema en el que se producen reacciones simultáneas entre ion metálico con otras especies del medio.

8.8 ■ ESTUDIO DE ALGUNOS SISTEMAS INTERESANTES

En este apartado estudiaremos una serie de procedimientos de valoración descritos en la bibliografía que se utilizan frecuentemente en el análisis complexométrico de iones metálicos. La Tabla 8.2 nos da una indicación de los métodos más utilizados y de las condiciones experimentales en que realizan los distintos procedimientos.

Para estudiar las características de estos métodos de análisis es frecuente realizar un estudio teórico previo y determinar en cada caso el error de valora-

ción. La magnitud de este error nos permitirá decidir si el procedimiento experimental que pretendemos realizar es aceptable o debe de ser rechazado.

De esta forma, podemos considerar desde el punto de vista didáctico que, si el error se mantiene por debajo de un 5%, el método experimental es adecuado y puede ser recomendable. Por otra parte, si el error de valoración es mayor que un 5%, el procedimiento experimental no es adecuado y hay que seguir otra vía de análisis.

Para llevar a cabo el estudio teórico de cualquier método de análisis complexométrico se suele desarrollar el siguiente procedimiento:

a. búsqueda de la información bibliográfica sobre las reacciones y constantes más importantes y cálculo de la constante condicional de la reacción principal;
b. obtención del diagrama logarítmico condicional del sistema;
c. estudio del proceso en el diagrama, determinación de los puntos final y de equivalencia;
d. cálculo del error de valoración.

TABLA 8.2 Algunas aplicaciones del ligando EDTA en el análisis de iones metálicos

Ion metálico	pH	Indicador		Condiciones
Al^{3+}	2-4	AX	Naranja de xilenol	Valoración por retroceso con Pb^{2+} tampón hexametilentetramina
Ba^{2+}	9-12	BMT	Azul de metiltimol	Valoración directa en exceso de NH_3
Ca^{2+}	9-12	BMT		Valoración directa en exceso de NH_3
		MUR	Murexida	Valoración directa, medio KOH
Cd^{2+}	5-6	AX		Valoración directa, tampón hexametilentetramina
Cu^{2+}	5-6	AX		Valoración directa, tampón hexametilentetramina
Co^{2+}	5-6	AX		Valoración directa, tampón hexametilentetramina
Fe^{3+}	2-3	Tirón		Valoración directa, HCl o HNO_3
Hg^{2+}	5-6	AX		Valoración directa, HNO_3 y ausencia de ion Cl^-
Ni^{2+}	5-6	AX		Valoración por retroceso con Pb^{2+}, tampón hexametilentetramina
Pb^{2+}	5-6	AX		Valoración directa, tampón hexametilentetramina
	9-10	NET	Negro de eriocromo T	Valoración por retroceso con Zn^{2+} y tampón NH_4^+/NH_3
Zn^{2+}	9-10	NET		Valoración directa, tampón NH_4^+/NH_3

Por otra parte, si volvemos a mirar la Tabla 8.2 y nos fijamos en la forma de llevar a cabo el análisis de diferentes cationes metálicos, podremos ver que preferentemente se usan dos procedimientos experimentales

a. Valoraciones directas
b. Valoraciones por retroceso

Si ahora pensamos en los distintos tipos de muestras, podríamos encontrar todo tipo de situaciones, desde la más simple que representa una disolución que contiene un solo catión hasta las mezclas de cationes más diversas.

Sin embargo, en este apartado, sólo estudiaremos los casos más sencillos, que hacen referencia a los siguientes tipos de problemas y técnicas

A. Valoraciones de muestras que contienen un solo catión
   a. Valoraciones directas
   b. Valoraciones por retroceso
B. Valoraciones de muestras que contienen varios cationes
   a. Valoración de muestras en la que un catión se valora en presencia de otro catión y un ligando enmascarante
   b. Valoración sucesiva de dos cationes variando el pH.

8.9 ■ Valoración de una disolución que contiene un ion metálico

En este apartado consideraremos muestras que contienen un solo catión metálico. Estas muestras, debidamente preparadas, se valoran con un ligando del tipo ácido aminopolicarboxílico utilizando un indicador metalocrómico en la determinación del punto final.

8.9.1 Valoraciones directas

Para llevar a cabo el estudio de un proceso de este tipo, partimos de una disolución que contiene un ion metálico y se ajusta el pH a un valor constante con la solución tampón más adecuada (Tabla 8.2). A continuación se valora con una disolución estandarizada del ligando complejante y se determina el volumen del punto final de la valoración cuando se produce el cambio de color del indicador.

TABLA 8.3 Disoluciones tampón usadas frecuentemente en análisis complexométrico de iones metálicos.

Intervalo de pH	Disolución
1-2	HNO_3 o HCl
4-6	HAc/Ac^-
	Hexametilentetramina
8-10	NH_4^+/NH_3
10-12	NaOH, KOH

Trataremos primeramente la valoración de un solo ion metálico M con el ligando L y supondremos que pH ≈ 10 y que tamponamos la disolución con NH_4^+ / NH_3.

Entonces, podemos pensar que se producen las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} M + L &= ML \\ M + r\ NH_3 &= M(NH_3)_r^{2+} \end{aligned} \tag{8.33}$$

siendo $$ß_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

y $$ß_r = \frac{[M(NH_3)_r^{2+}]}{[M][NH_3]^r}$$

que nos indican la formación de la especie principal ML y que un componente de la disolución tampón, NH_3, forma complejo con el metal que valoramos.

Ahora bien, cuando se inicie la valoración existirán las siguientes especies

Principales M, L, ML
Simultáneas H_nL, $M(NH_3)_r^{2+}$

y las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} C_M - [ML] &= [M] + \sum [M(NH_3)_r^{2+}] = [M](1 + \sum ß_r[NH_3]^r) = [M'] \\ C_L - [ML] &= [L] + \sum [H_nL] = [L](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = [L'] \end{aligned} \tag{8.34}$$

donde C_L y C_M son conocidas a la hora de hacer el estudio teórico del proceso experimental y

$$\begin{aligned} [M'] &= C_M - [ML] \\ [L'] &= C_L - [ML] \end{aligned}$$

son los términos de concentración condicional.

Para construir el sistema que representa el proceso de valoración haremos lo siguiente

1. *Descripción del sistema*. Despejando los términos [M] y [L] de las expresiones del balance de masas y aplicándolos en la expresión de $ß_{ML}$, tendremos

$$\log\ ß_{ML} - \log\ (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) - \log\ (1 + \sum ß_r[NH_3]^r) = \log \frac{[ML]}{[M'][L']}$$

siendo $\log\ ß'_{ML} = \log\ ß_{ML} - \log\ (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) - \log\ (1 + \sum ß_r[NH_3]^r)$

la expresión de la constante condicional.

Entonces reagrupando, obtendremos una ecuación de la siguiente forma

$$\log \frac{[ML]}{[M']} = \log\ ß'_{ML} - pL' \tag{8.35}$$

Ahora bien, como $ß'_{ML}$ puede calcularse con los datos del problema, tendremos una ecuación que nos servirá para describir el equilibrio del sistema.

2. *Diagrama logarítmico*. Una vez obtenida la expresión (8.35), el diagrama logarítmico se construirá mediante el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\begin{array}{ll} S = S\left(\log ß_{ML}, \log \dfrac{C_M}{2}\right) & \\ pL > \log ß_{ML} + 1 & \log [M] = \log C_M \\ pL < \log ß_{ML} - 1 & \log [M] = -\log ß_{ML} + \log C_M + pL' \\ pL > \log ß_{ML} + 1 & \log [ML] = \log ß_{ML} + \log C_M - pL' \\ pL < \log ß_{ML} - 1 & \log [ML] = \log C_M \end{array} \quad (8.36)$$

3. *Estudio del proceso de valoración*. Desde un punto de vista práctico el diagrama logarítmico, Fig. 8.6, nos puede aportar la siguiente información.

a. *Punto inicial*. Al principio de la valoración nos encontramos en la zona a la derecha del punto 1, donde el valor de pL es alto. Por ello, podemos pensar que la adición de ligando es tan pequeña que la valoración no ha comenzado prácticamente. En esta zona predomina la especie M', mientras que la formación de la especie ML es aún precaria.

b. *Punto de equivalencia*. Corresponde al punto 2 del diagrama donde se cruzan las líneas M' y L'. En este punto podremos calcular los términos $[M']_{eq}$ y $[L']_{eq}$ a partir del valor de la ordenada.

c. *Punto final*. Para determinar el punto final de la valoración, tenemos que saber primeramente cuál es el valor de pM'_{tr} del indicador que estamos usando. Este punto está señalado en el diagrama mediante una franja vertical rayada a la altura del punto 3. Las flechas nos indican que las ordenadas de las líneas L' y M' en el punto final de la valoración son los valores que nos permitirán determinar $[M']_f$ y $[L']_f$.

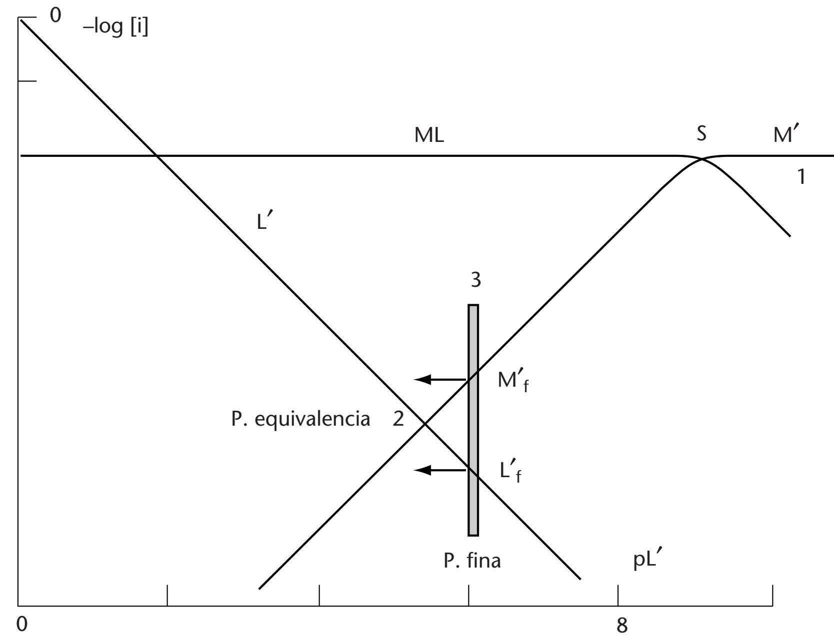


FIGURA 8.6 Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración del ion M con el ligando L.

8.9.2 Cálculo del error de valoración

Al hablar de error de valoración nos referimos al error que se produce cuando el punto final de la valoración no coincide con el punto de equivalencia. Así, cuando se valora un ion metálico M con una disolución del ligando L, siguiendo la reacción

$$M + L = ML$$

el error relativo en el punto final, puede expresarse de la siguiente forma

$$E_r = \frac{C_{L_f} - C_{M_f}}{C_M} \qquad (8.37)$$

y teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas del metal y del ligando en el punto final, y simplificando, tendremos

$$E_r = \frac{[L]_f - [M]_f}{C_M}$$

En este contexto, el porcentaje de error, vendrá indicado por la siguiente expresión

$$\%E_r = \frac{[L]_f - [M]_f}{C_M} \times 100$$

Finalmente, si existen reacciones simultáneas, esta expresión podrá escribirse de la siguiente forma

$$\%E = \frac{[L']_f - [M']_f}{C_M} \times 100 \qquad (8.38)$$

La magnitud del error de valoración puede apreciarse fácilmente en el diagrama logarítmico de la Fig. 8.6 ya que cuando el punto final de la valoración (punto 3) no coincida con el punto de equivalencia (punto 2) existirá un error de procedimiento. Este error será mayor cuanto mayor sea la distancia entre estos dos puntos.

Finalmente, para determinar el valor del error de valoración, tendremos que leer primeramente los valores de $[L']_f$ y $[M']_f$ en el diagrama y aplicarlos posteriormente en la ec. (8.38). Es de señalar que, si el error calculado es positivo, hemos finalizado la valoración después del punto de equivalencia, mientras que, si el error es negativo, hemos finalizado la valoración antes de llegar al punto de equivalencia.

EJEMPLO ■ 8.3

La bibliografía nos indica que el ion Zn^{2+} puede determinarse mediante una valoración con el ligando EDTA, que tiene lugar a pH = 9 en presencia del tampón NH_4^+-NH_3 y NET como indicador.

a. Estudiar el proceso de valoración

b. Calcular el error de valoración

Para estudiar este procedimiento partimos de los siguientes datos de concentración: $C_{Zn} = 10^{-2}$, $C_L = 10^{-2}$ y $[NH_3] = 0{,}22\ mol \cdot dm^{-3}$.

Por otra parte, la bibliografía nos indica la existencia de las siguientes reacciones

Principal $\quad Zn^{2+} + L^{4-} = ZnL^{2-} \qquad \log ß_{ZnL} = 16{,}5$ **(8.39)**

Simultáneas $\quad Zn^{2+} + 4NH_3 = Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad \log ß_4 = 6{,}6$

$NH_3 + H^+ = NH_4^+ \qquad \log ß_{a1} = 9{,}3$

$L^{4-} + nH^+ = H_nL \qquad ß_{an}$

1. *Descripción del sistema*. Partimos de la idea que al iniciar la valoración, tendremos las siguientes especies

Principales $\quad Zn^{2+}, L^{4-}, ZnL^{2-}$

Simultáneas $\quad Zn(NH_3)_4^{2+}$, H_nL, NH_4^+, NH_3,

Y las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_{Zn} - [ZnL^{2-}] = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] = [Zn']$$

siendo $\quad [Zn'] = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] = [Zn^{2+}](1 + ß_4[NH_3]^4)$

la expresión de la concentración condicional del metal

y $\quad C_L - [ZnL^{2-}] = [L] + \sum[H_nL] = [L']$

siendo $\quad [L'] = [L] + \sum[H_nL] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$

la expresión de la concentración condicional del ligando L.

2. *Cálculo de la constante condicional*. Despejando los términos $[Zn^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ de las ecuaciones del balance de masas y aplicándolos en la expresión de $ß_{ZnL}$ podremos escribir

$$\log ß_{ZnL} - \log(1 + ß_4[NH_3]^4) - \log(1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = \log \frac{[ZnL^{2-}]}{[Zn'][L']} \quad (8.40)$$

siendo $\quad \log ß'_{ZnL} = \log ß_{ZnL} - \log(1 + ß_4[NH_3]^4) - \log(1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$

Si consideramos finalmente los datos del problema, tendremos

$$\log ß'_{ZnL} = 16{,}5 - 4{,}1 - 1{,}4 = 11{,}0$$

y entonces, la ec. (8.40) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log \frac{[ZnL^{2-}]}{[Zn']} = 11{,}0 - pL' \quad (8.41)$$

Esta ecuación nos ha permitido obtener el diagrama logarítmico de la Fig. 8.7.

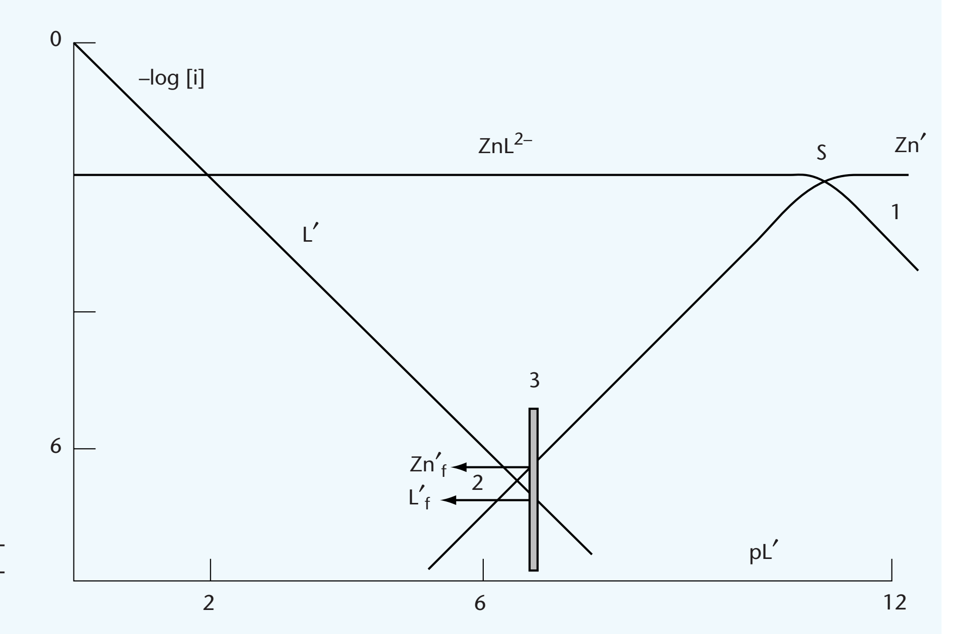


FIGURA 8.7 Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de Zn^{2+}-EDTA a pH = 9.

A partir de este momento responderemos a las preguntas planteadas en el problema.

a. *Estudio del proceso de valoración.* Con ayuda del diagrama de la Fig. 8.7, distinguiremos los siguientes puntos de interés en la valoración.

i. Punto inicial. Nos encontramos en una zona hipotética del diagrama, a la derecha del punto 1, donde la cantidad de ligando libre es tan pequeña que podemos suponer que la valoración prácticamente no ha comenzado. En esta zona, el complejo ZnL^{2-} no ha iniciado prácticamente su formación y predominará de forma clara la especie Zn'.

ii. Punto de equivalencia. De acuerdo con la reacción en (8.39), en este punto se cumple lo siguiente

$$C_{Zn} = C_L$$

Y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas llegamos a la siguiente expresión

$$[Zn']_{eq} = [L']_{eq}$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama, donde podemos leer

$$pL'_{eq} = pZn'_{eq} = 6{,}5$$

Es decir, la valoración tiene lugar teóricamente entre los puntos 1 y 2 del diagrama logarítmico.

iii. Punto final. Para determinar la posición del punto final de la valoración, tendremos en cuenta lo siguiente.

Transición del indicador. Como sabemos, la valoración finaliza cuando se produce la transición del indicador. Para determinar este punto del diagrama, tenemos que considerar que se producen diversas reacciones simultáneas. Es decir, el indicador se protona y al mismo tiempo el ion Zn^{2+} reacciona con NH_3, uno de los componentes de la disolución tampón. Entonces, de acuerdo con la ec. (8.28), utilizaremos la siguiente expresión

$$\log ß'_{ZnI} = \log ß_{ZnI} - \log (1 + ß_a[H^+]) - \log (1 + ß_4[NH_3]^4)$$

Ahora bien, si consultamos la bibliografía, obtendremos la siguiente información

$$pZn'_{tr} = 10{,}5 \text{ a pH} = 9$$

lo que quiere decir que $\log ß_{ZnI} - \log (1 + ß_a[H^+]) = 10{,}5$

Por otra parte, hemos determinado anteriormente, que

$$\log (1 + ß_4[NH_3]^4) = 4{,}1$$

Entonces aplicando los términos calculados en la ecuación general de pZn'_{tr}, tendremos

$$pZn'_{tr} = pZn'_f = \log ß'_{ZnI} = 10{,}5 - 4{,}1 = 6{,}4$$

Nos encontramos en el punto 3 del diagrama de la Fig. 8.7, donde podemos leer los siguientes valores en ordenadas

$$[Zn']_f = 10^{-6{,}4} \quad \text{y} \quad [L']_f = 10^{-6{,}6}$$

b. *Cálculo del error de valoración.* Una vez obtenidos los valores de las concentraciones de estas especies, el error de valoración se calculará a partir de la ec. (8.38) mediante la siguiente expresión

$$\% E = \frac{([L']_f - [Zn']_f)}{C_{Zn}} \times 100$$

Y teniendo en cuenta los valores de las concentraciones de las distintas especies en el punto final,

$$\% E = \frac{(10^{-6{,}6} - 10^{-6{,}4})}{10^{-2}} \times 100 << 0{,}01\%$$

Este valor tan bajo del error de valoración nos indica que el procedimiento de valoración es adecuado y puede llevarse a la práctica con toda garantía de éxito.

EJEMPLO ■ 8.4

Valoramos una disolución que contiene 10^{-4} mol · dm^{-3} de Pb^{2+} con el ligando EDTA. La valoración se realiza a pH = 5 y el punto final se determina utilizando naranja de xilenol como indicador. Determinar el % de error de valoración sabiendo que

a. El pH se ha ajustado utilizando una disolución tampón que contiene HAc/Ac$^-$, $C_{Ac^-} = 2 \cdot 10^{-1}$ mol · dm^{-3}.
b. El pH se ha ajustado mediante un tampón de hexametilentetramina (hexamina), una base orgánica que no forma complejos con el ion Pb^{2+}.

Partimos de las siguientes reacciones

Principal	$Pb^{2+} + L^{4-} = PbL^{2-}$	$\log ß_{PbL} = 18$	(8.42)
Simultáneas	$Pb^{2+} + 2Ac^- = PbAc_2\ ac$	$\log ß_2 = 3{,}3$	
	$Ac^- + H^+ = HAc$	$\log ß_{a1} = 4{,}7$	

Indicador pPb_{tr} (naranja xilenol a pH = 5) = 7

Para resolver este problema, determinaremos primeramente los valores de las constantes condicionales de la reacción de formación del complejo PbL^{2-} en las diferentes condiciones experimentales propuestas. Posteriormente, dibujaremos los correspondientes diagramas logarítmicos y calcularemos los diferentes términos de concentración en los puntos final y de equivalencia. Finalmente, con esta información podremos calcular los errores de valoración en los dos casos y hacer la comparación pertinente.

Sistema Pb^{2+}-EDTA-Ac^-

Cuando se inicie la valoración, tendremos las siguientes especies

Principales	Pb^{2+}, L^{4-}, PbL^{2-}
Simultáneas	$PbAc_2$ ac, H_nL, Ac^-, HAc

1. *Cálculo de la constante condicional*. Teniendo en cuenta la especiación propuesta, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_{Pb} - [PbL^{2-}] = [Pb^{2+}] + [PbAc_2] = [Pb']$$

siendo $$[Pb'] = [Pb^{2+}] + [PbAc_2] = [Pb^{2+}](1 + ß_2[Ac^-]^2) \qquad (8.43)$$

$$C_{HAc} = [Ac^-] + [HAc] + 2[PbAc_2]$$

$$C_L - [PbL^{2-}] = [L] + \sum[H_nL] = [L']$$

siendo $$[L'] = [L^{4-}] + \sum[H_nL] = [L](1 + ß_{an}[H^+]^n)$$

Si ahora despejamos los términos $[Pb^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ y los sustituimos en la expresión de $ß_{PbL}$, tendremos

$$\log ß_{PbL} - \log(1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log(1 + ß_2[Ac^-]^2) = \log \frac{[PbL^{2-}]}{[Pb'][L']}$$

siendo $$\log ß'_{PbL} = \log ß_{PbL} - \log(1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log(1 + ß_2[Ac^-]^2)$$

Ahora bien, a pH = 5 podemos suponer en primera aproximación que C_{Ac^-} = $2 \cdot 10^{-1}$ mol · dm^{-3} y entonces podemos calcular la concentración libre de ion Ac^- de la siguiente forma

$$C_{HAc} = [Ac^-] + [HAc] = [Ac^-](1 + ß_{a1}[H^+])$$

y

$$[Ac^-] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{(1 + 10^{-0,35})} = 0,14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Entonces reemplazando por los datos del problema en la expresión de log $ß'_{PbL}$, tendremos

$$\log ß'_{PbL} = 18 - \log\ 10^{10,3}(10^{-5}) + 10^{16,6}(10^{-5})^2 + 10^{19,2}(10^{-5})^3 + $$
$$+ 10^{21,2}(10^{-5})^4 - \log\ (1 + 10^{3,3}(0,14)^2) = 18 - 6,6 - 1,6 = 9,8$$

A partir de este valor, el equilibrio condicional podrá ser representado mediante la siguiente ecuación

$$\log \frac{[PbL^{2-}]}{[Pb']} = 9,8 - pL'$$

que nos ha permitido construir el diagrama de la Fig. 8.8.

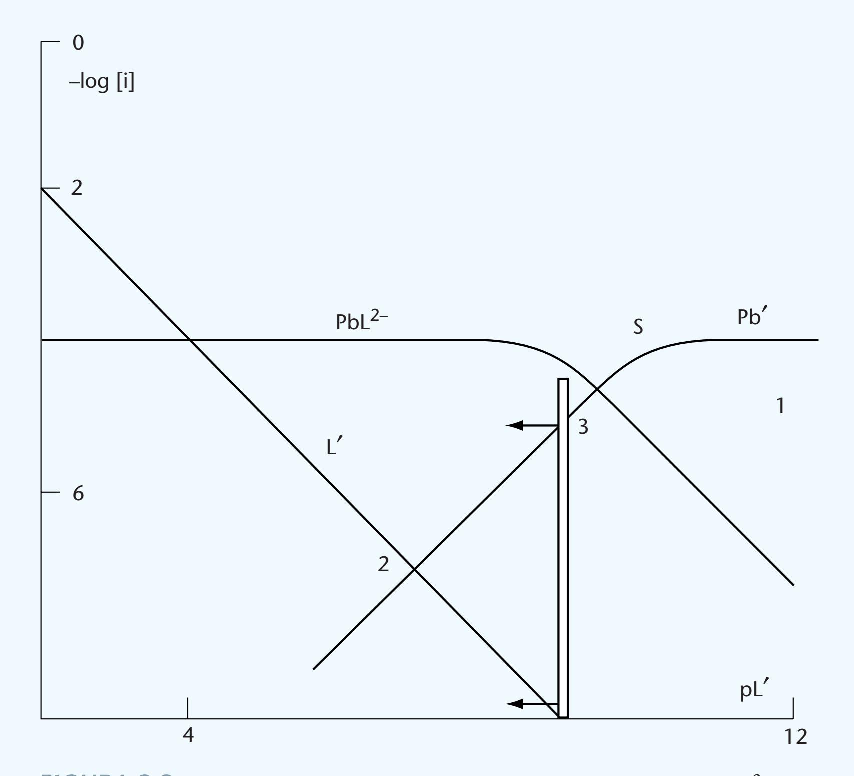


FIGURA 8.8 Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración Pb^{2+}-EDTA a pH = 5, en medio HAc/Ac.

2. *Estudio del proceso de valoración*. Con ayuda del diagrama logarítmico, distinguiremos los siguientes puntos de interés en la valoración.

a. *Punto inicial*. Nos encontramos en una zona hipotética del diagrama, a la derecha del punto 1, donde la cantidad de ligando libre es tan pequeña, que podemos suponer que la valoración aún no ha comenzado. En esta zona, el complejo PbL^{2-} aún no ha iniciado su formación y predomina de forma clara la especie Pb'.

b. *Punto de equivalencia*. De acuerdo con la reacción principal en (8.42), en este punto se cumple lo siguiente

$$C_{Pb} = C_L$$

Y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas llegamos a la siguiente expresión

$$[Pb']_{eq} = [L']_{eq}$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama, donde podemos leer

$$pL'_{eq} = pPb'_{eq} = 6{,}9$$

Es decir, teóricamente la valoración tiene lugar entre los puntos 1 y 2 del diagrama logarítmico.

c. *Punto final*. Para determinar la posición del punto final de la valoración, tendremos en cuenta lo siguiente.

Transición del indicador. Ahora bien, de acuerdo con la ec. (8.42), el ion Pb^{2+} forma complejos con el ion Ac^- y entonces, tendremos

$$\log ß'_{PbI'} = \log ß_{PbI} - \log\,(1 + ß_{aI}[H^+]^s) - \log\,(1 + ß_2[Ac^-]^2)$$

Ahora bien, como la bibliografía nos proporciona el valor de $pPb_{tr} = 7$ a pH = 5, debemos entender que conocemos el término

$$\log ß_{PbI} - \log\,(1 + ß_{aI}[H^+]^s) = 7$$

Y de los cálculos anteriores sabemos que $\log\,(1 + ß_2\,[Ac^-]^2) = 2$. Por tanto, la constante condicional del complejo metal-indicador será

$$\log ß'_{PbI'} = pPb'_{tr} = 7 - \log\,(1 + ß_2[Ac^-]^2) = 5$$

Es decir, nos encontramos en el punto señalado por el indicador en la Fig. 8.8. En este punto, tendremos

$$[Pb']_f = 10^{-5} \qquad \text{y} \qquad [L']_f = 10^{-9{,}0}$$

d. *Cálculo del error de valoración*. Teniendo ahora en cuenta la ec. (8.38), el error de valoración podrá calcularse mediante la siguiente expresión:

$$\%\,E = \frac{([L']_f - [Pb']_f)}{C_{Pb}} \times 100 \qquad \textbf{(8.44)}$$

y aplicando los valores de las concentraciones de las distintas especies en el punto final, tendremos

$$\% \text{ E} = \frac{(10^{-9,0} - 10^{-5})}{10^{-4}} \times 100 = -10\%$$

Este valor nos indica que el procedimiento experimental presenta un porcentaje de error muy grande y no es aceptable. De hecho si volvemos al diagrama logarítmico, veremos que el punto 3 (punto final), se encuentra muy alejado del punto de equivalencia (punto 2) y que el indicador cambia de color mucho antes de llegar a este punto.

Sistema Pb^{2+}-EDTA-hexamina

Como sabemos que los componentes de la disolución tampón no forman complejos con el ion Pb^{2+}, podemos considerar que en la disolución problema tienen lugar las siguientes reacciones

Principal $\quad Pb^{2+} + L^{4-} = PbL^{2-}$ **(8.45)**

Simultáneas $\quad L^{4-} + nH^{+} = H_nL$

Indicador $\quad pPb'_{tr}$ (naranja xilenol a pH = 5) = 7

Por ello, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_{Pb} - [PbL^{2-}] = [Pb^{2+}] = [Pb']$$

siendo $\quad [Pb'] = [Pb^{2+}]$ **(8.46)**

$$C_L - [PbL^{2-}] = [L] + \sum[H_nL] = [L']$$

siendo $\quad [L'] = [L^{4-}] + \sum[H_nL] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$

1. *Cálculo de la constante condicional*. De acuerdo con las reacciones propuestas, la reacción de formación del complejo sólo está influida por la acidez del medio. Entonces, despejando el término $[L^{4-}]$ y aplicándolo en la expresión de $ß_{PbL}$, tendremos

$$\log ß_{PbL} - (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = \log \frac{[PbL^{2-}]}{[Pb'][L']}$$

siendo $\quad \log ß'_{PbL} - (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = 18 - 6,6 = 11,4$

y $\quad \log \frac{[PbL^{2-}]}{[Pb^{2+}]} = 11,4 - pL'$ **(8.47)**

Esta ecuación nos ha permitido representar el diagrama logarítmico de la Fig. 8.9.

2. *Estudio del proceso de valoración*. Con ayuda de este diagrama, distinguiremos los siguientes puntos de interés en la valoración

a. *Punto inicial*. Nos encontramos en una zona hipotética del diagrama, a la derecha del punto 1, donde la cantidad de ligando libre es tan pequeña

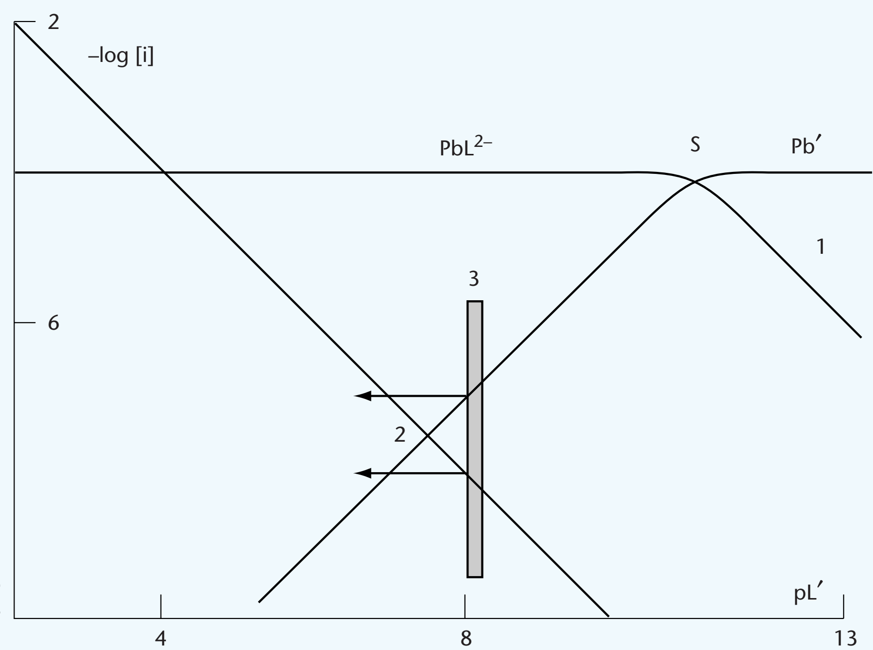


FIGURA 8.9 Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración Pb^{2+}-EDTA a pH = 5 en medio hexamina.

que podemos suponer que la valoración aún no ha comenzado. En esta zona, el complejo PbL^{2-} aún no ha iniciado su formación y predomina de forma clara la especie Pb'.

b. *Punto de equivalencia*. De acuerdo con la estequiometría de la reacción principal, en este punto se cumple lo siguiente

$$C_{Pb} = C_L$$

Y teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas llegamos a la siguiente expresión

$$[Pb']_{eq} = [L']_{eq}$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama, donde podemos leer

$$pL'_{eq} = pPb'_{eq} = 7{,}7$$

Es decir, teóricamente, la valoración tiene lugar entre los puntos 1 y 2 del diagrama logarítmico.

c. *Punto final*. Para determinar la posición del punto final de la valoración, tendremos en cuenta lo siguiente
Transición del indicador. Como el indicador no participa en reacciones simultáneas con el ion metálico, podremos decir que el cambio de color se produce cuando

$$pPb'_{tr} = pPb_{tr} = 7$$

Es decir, el indicador cambia de color en el punto 3 del diagrama, donde leyendo los valores de las ordenadas tendremos

$$pPb'_f = 7 \quad y \quad [Pb']_f = 10^{-7}$$

y

$$pL'_f = 8{,}5 \quad y \quad [L']_f = 10^{-8{,}5}$$

d. *Cálculo del error de valoración.* Aplicando ahora estos valores de concentración a la ec. (8.38), tendremos

$$\% E = \frac{([L']_f - [Pb']_f)}{C_{Pb}} \times 100 = \frac{(10^{-8{,}5} - 10^{-7})}{10^{-4}} \times 100 = -0{,}1\%$$

Este resultado nos indica que el error de valoración es muy bajo, por lo que podemos decir que desde el punto de vista teórico el procedimiento de valoración es aceptable.

Por otra parte, es de observar que la ausencia de reacciones simultáneas del metal hace aumentar el valor de la constante condicional de la reacción principal haciendo disminuir, al mismo tiempo, el error relativo de valoración.

8.10 ■ VALORACIONES POR RETROCESO

Aunque las valoraciones directas constituyen una práctica de laboratorio que cubre una amplia gama de posibilidades en la determinación analítica de iones metálicos, existen muchos casos en los que es necesario o conveniente utilizar la técnica de valoración por retroceso.

De una forma general, esta situación se nos puede presentar en los siguientes casos:

a. cuando no se dispone de un indicador de punto final adecuado para hacer la valoración directa;
b. cuando el ion metálico reacciona lentamente con el ligando, es decir, cuando la velocidad de formación del complejo principal es pequeña;
c. cuando el metal no puede existir como especie disuelta en las condiciones experimentales en las que tiene lugar el proceso de valoración directa.

En un proceso de valoración de este tipo partimos, formalmente, de una disolución que contiene el ion M_I y añadimos una cantidad conocida del ligando L, de forma que la reacción principal

$$M_I + L = M_IL \tag{8.48}$$

se desplace totalmente a la derecha y además quede en la disolución problema una cierta cantidad de ligando libre que llamamos exceso de ligando L. Esta cantidad de ligando libre se valora a continuación con una disolución estandarizada de un ion M_{II}, de acuerdo con la siguiente reacción

$$L + M_{II} = M_{II}L \tag{8.49}$$

En estas condiciones, cuando se inicie esta segunda reacción existirán las siguientes especies

Especies en disolución $\quad M_I, L, M_{II}, M_IL, M_{II}L$

y las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_{M_I} = [M'_I] + [M_IL] \quad \mathbf{(8.50)}$$
$$C_{M_{II}} = [M''_{II}] + [M_{II}L]$$
$$C_L = [L'] + [M_IL] + [M_{II}L]$$

Desde el punto vista de los cálculos teóricos, muchos libros de texto indican que para que una valoración por retroceso sea posible, es necesario que se cumpla la siguiente condición

$$ß'_{M_IL} > ß'_{M_{II}L} \geq 10^7$$

y, además, que la velocidad de formación del complejo $M_{II}L$ sea grande.

La primera condición nos indica que cualquier reacción de complejación cuya constante condicional exceda el valor citado podrá ser utilizada en una valoración por retroceso. La segunda, que de hecho está relacionada con la elección del segundo metal que actúa como valorante, no es siempre fácil de cumplir y, por ello, se recomienda casi siempre la utilización de disoluciones de Zn^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}.

Desde el punto de vista práctico, en una valoración por retroceso, disponemos de V_o cm^3 de una muestra que contiene el ion M_I (cuya concentración suponemos igual a C_o $mol \cdot dm^{-3}$ queremos determinar), y le añadimos V_{T1} cm^3 de una disolución C_{T1} $mol \cdot dm^{-3}$ del ligando L y unas gotas de indicador. Cuando esta mezcla alcanza el equilibrio, añadimos con una bureta una disolución del ion M_{II}, C_{T2} $mol \cdot dm^{-3}$, hasta que se produzca un cambio de color del indicador. En este momento, en el que hemos añadido V_{T2} cm^3 de la disolución de segundo metal, habremos alcanzado el punto final de la valoración.

1. *Cálculos estequiométricos*. Para calcular la concentración del ion M_I en la muestra a partir de todos estos datos, tendremos en cuenta las reacciones (8.48) y (8.49).

Así, al finalizar la primera operación en la que hemos añadido $C_{T1}V_{T1}$ moles de ligando, se habrá completado la primera reacción y entonces tendremos

moles totales de M_I en la muestra $= C_oV_o$
moles de ligando L añadidos $= C_{T1}V_{T1}$
moles de exceso de ligando $= C_{T1}V_{T1} - C_oV_o$

Si ahora valoramos el exceso de ligando con una disolución estandarizada del metal M_{II}, cuando se llegue al punto de equivalencia se habrá completado la segunda reacción. Entonces podremos escribir

moles de ligando en exceso $= C_{T1}V_{T1} - C_oV_o$
moles de M_{II} añadidas hasta el punto final $= C_{T2}V_{T2}$

Por tanto, a partir de la estequiometría de la reacción (8.49), podremos escribir

$$n_{L_{exc}} = n_{M_{II}}$$
$$C_{T1}V_{T1} - C_oV_o = C_{T2}V_{T2}$$
$$C_0V_0 = C_{T1}V_{T1} - C_{T2}V_{T2}$$

y $$C_0 = \frac{C_{T1}V_{T1} - C_{T2}V_{T2}}{V_0}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Es decir, la concentración de metal en la muestra, C_o, puede ser determinada a partir de los valores de V_o, C_{T1}, C_{T2}, V_{T2}, que son datos que tienen que ser necesariamente conocidos cuando finaliza el experimento.

2. *Estudio del proceso de valoración*. Para estudiar con más detalle el proceso en función de la evolución de las reacciones de complejación que tienen lugar durante la valoración, podemos calcular primeramente la constante condicional de la reacción (8.48) y con ayuda de los datos de concentración que nos proporciona el problema, construir el diagrama logarítmico de la Fig. 8.10a.

A partir de este punto podemos considerar las siguientes situaciones.

a. *Adición del exceso de ligando*. Si ahora estudiamos este diagrama, veremos que al principio nos encontramos en la zona de la derecha del punto 1, donde la adición de ligando es muy pequeña y predomina la especie M_I'. Cuando añadimos la disolución de ligando L, nos movemos hacia la zona de la izquierda del diagrama, pasamos el punto 2 y nos detenemos en la zona del punto 3.

   En esta zona, donde el complejo M_IL está prácticamente formado, existirá un sobrante de ligando L que no ha reaccionado con el ion M_I. Es decir, de acuerdo con la estequiometría de la reacción (8.48), existirán

$$n_L = C_{T1}V_{T1} - C_oV_o$$

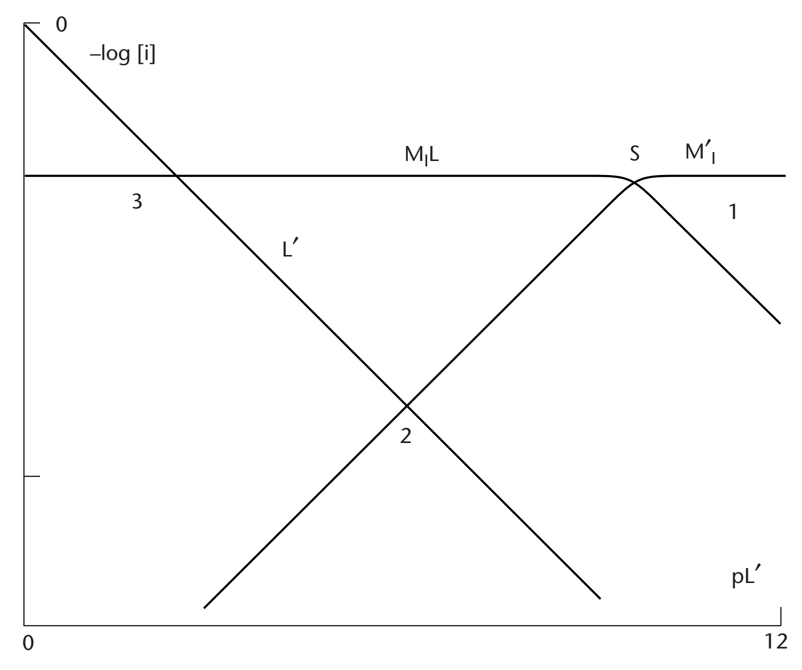


FIGURA 8.10a Diagrama logarítmico para el estudio de un proceso de valoración por retroceso.

moles de ligando libre cuya concentración total podrá expresarse de la siguiente forma

$$C_L = \frac{C_{T1}V_{T1} - C_oV_o}{V_{T1} + V_o}$$

Es decir, al comenzar la segunda etapa del proceso nos encontramos con una disolución que contiene el complejo M_IL y, además, un exceso de ligando L que no ha reaccionado. Por tanto, tenemos que valorar una disolución del ligando C_L $mol \cdot dm^{-3}$ con el metal M_{II} mediante la reacción (8.49).

b. *Valoración del exceso de ligando.* Para estudiar este proceso de valoración, calcularemos primeramente la constante condicional de la reacción principal de formación de la especie $M_{II}L$ y, posteriormente, obtendremos el diagrama de la Fig. 8.10b.

Este diagrama nos indica que al principio de la valoración nos encontramos en la zona del punto 4, donde la adición de M'_{II} es tan pequeña que podemos decir que el complejo $M_{II}L$ es prácticamente inexistente y predominará de forma clara la especie L'.

Cuando se inicia la adición de la disolución de la especie M_{II}, nos movemos hacia la zona del punto 5. En esta zona se encuentra el punto de equivalencia el complejo $M_{II}L$ está totalmente formado, mientras que la concentración de ligando L' es muy pequeña.

Esto quiere decir que, teóricamente, la valoración del exceso de EDTA tiene lugar desde la zona del punto 4 hasta las proximidades del punto 5. El punto final de la valoración quedará determinado en la práctica por el cambio de color del indicador, que arbitrariamente hemos señalado con el punto 6, mediante la franja rayada.

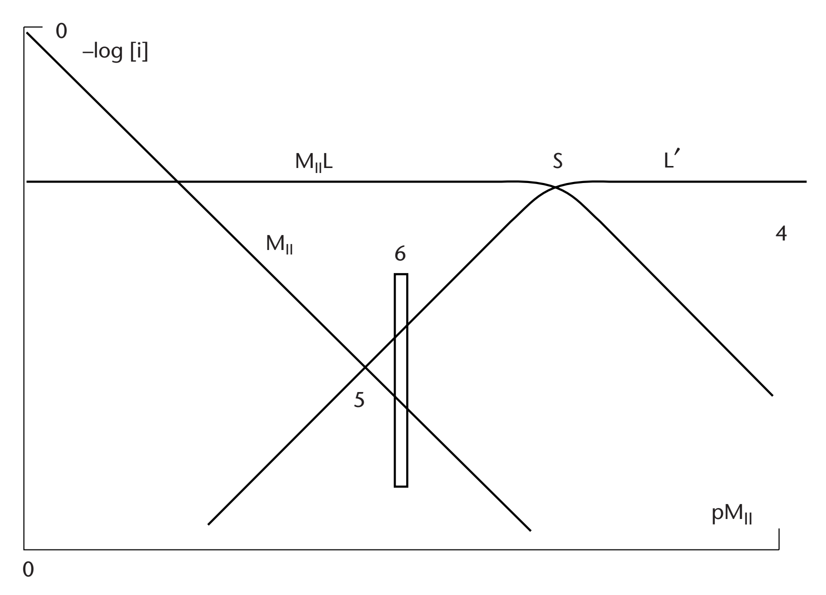


FIGURA 8.10b Diagrama logarítmico para el estudio de un proceso de valoración por retroceso.

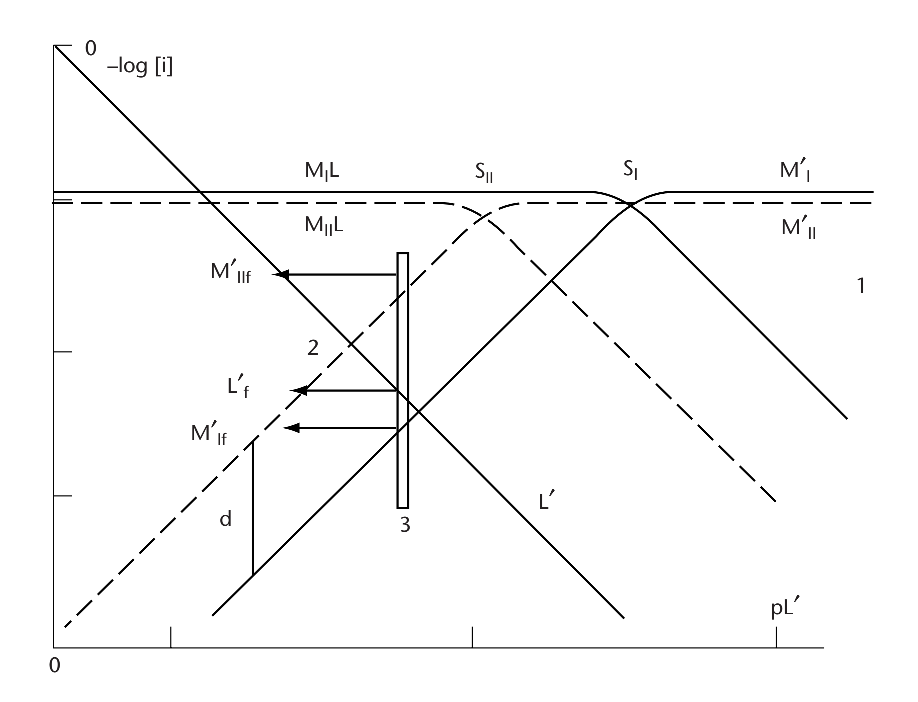


FIGURA 8.10c Diagrama logarítmico para el estudio de una valoración por retroceso.

El proceso de valoración que estamos estudiando puede ser igualmente representado por un diagrama como el de la Fig. 8.10c. Ello se debe a que una valoración por retroceso es un proceso idéntico a la valoración simultánea de dos iones metálicos con un ligando común, ya que una propiedad termodinámica básica de los sistemas reversibles nos indica que la posición de equilibrio es independiente de la forma de alcanzarlo.

Así, para estudiar el proceso de valoración mediante el diagrama de la Fig. 8.10 c, podemos hacer las siguientes consideraciones.

i. Punto inicial. Al principio nos encontramos a la derecha del punto 1, en una zona hipotética donde la adición de ligando es tan pequeña que podemos suponer que predominan las especies M'_I y M'_{II}.

ii. Punto de equivalencia. Si seguimos añadiendo ligando L, nos moveremos hacia la zona del punto 2, donde se encuentra el punto de equivalencia. Esto quiere decir que, teóricamente, la valoración tiene lugar entre el punto 1 y un punto próximo al punto 2, cuya situación exacta determinaremos a continuación.

c. *Determinación del punto de equivalencia*. Si tenemos en cuenta que al llegar al punto de equivalencia han tenido lugar las reacciones (8.48) y (8.49), podremos escribir lo siguiente

$$C_L = C_{M_I} + C_{M_{II}}$$

Por otra parte, las ecuaciones del balance de masas, ec. (8.50), nos permiten establecer la siguiente relación

$$[L'] + [M_IL] + [M_{II}L] = [M'_I] + [M_IL] + [M'_{II}] + [M_{II}L]$$

y, simplificando, tendremos

$$[L']_{eq} = [M'_I]_{eq} + [M'_{II}]_{eq} \tag{8.51}$$

Para resolver esta ecuación procederemos de la siguiente forma. Determinamos primeramente el valor de d (la distancia de separación de las líneas M_I' y M_{II}') y a partir de dicho valor podemos hacer las siguientes consideraciones.

Si la diferencia de ordenadas es mayor que 1,3 ($d \geq 1,3$), podemos despreciar el término $[M_I']_{eq}$ en la ecuación anterior, que se convertirá en

$$[L']_{eq} = [M'_{II}]_{eq}$$

Nos encontramos en el punto 2 del diagrama de la Fig. 8.10c, donde se cortan las líneas M_{II}' y L'.

En el caso que $d < 1,3$, no se puede despreciar el término $[M'_I]_{eq}$, partiremos de las siguientes expresiones

$$d = \log\ [M'_{II}]_{eq} - \log\ [M'_I]_{eq}$$

y

$$[M'_I]_{eq} = 10^{-d}[M'_{II}]_{eq}$$

Aplicando esta expresión en la ec. (8.51), tendremos

$$[L']_{eq} = 10^{-d}[M'_{II}]_{eq} + [M'_{II}]_{eq} = [M'_{II}]_{eq}(1 + 10^{-d})$$

Tomando logaritmos y ordenando, tendremos

$$\log\ [L']_{eq} - \log\ [M'_{II}]_{eq} = \log\ (1 + 10^{-d}) \tag{8.52}$$

Esta ecuación nos indica que el punto de equivalencia de la valoración se encuentra en una posición en la que la diferencia de ordenada de las líneas L' y M_{II}' es igual a $\log(1 + 10^{-d})$. Si ahora consideramos que en nuestro caso, d = 1,5, la ec. (8.52) podrá escribirse de la siguiente forma

$$\log\ [L']_{eq} = \log\ [M'_{II}]_{eq}$$

y nos encontraremos exactamente en el punto 2, donde se cortan ambas líneas.

iii. Punto final. Vendrá determinado, como siempre, por el valor de pM'_{tr}, que en cada caso se determina mediante los datos sobre el indicador y de acuerdo con las condiciones del medio. Evidentemente, la distancia entre este punto y el punto de equivalencia nos indicará cualitativamente el error del proceso.

8.11 ■ CÁLCULO DEL ERROR DE VALORACIÓN

Para determinar el error de valoración tenemos que pensar que estamos valorando dos iones metálicos M_I y M_{II} con un ligando complejante común L. En este caso, el porcentaje de error vendrá dado por la siguiente expresión

$$\% E_r = \frac{C_{L_f} - C_{M_{If}} - C_{M_{IIf}}}{C_{M_I}} \times 100$$

y, teniendo en cuenta las ecs. (8.50) en el punto final, llegamos fácilmente a la siguiente expresión

$$\% E_r = \frac{[L']_f - [M_I']_f - [M_{II}']_f}{C_{M_I}} \times 100 \qquad (8.53)$$

Evidentemente, esta fórmula nos permite calcular el porcentaje de error de una manera rápida, cuando se conocen las concentraciones de los iones M_I' y M_{II}' y del ligando L en el punto final de la valoración, donde el indicador cambia de color.

EJEMPLO ■ 8.5

La bibliografía nos indica que se puede determinar el contenido de ion Pb^{2+} en una muestra utilizando una valoración por retroceso con ion Mn^{2+} a pH = 9, en presencia del tampón NH_4^+–NH_3 y NET como indicador. Determinar el error de valoración.

En este proceso, partimos de una disolución que contiene ion Pb^{2+} y el tampón NH_4^+/NH_3 y le añadimos un exceso del ligando EDTA. Así, cuando se alcance el equilibrio, se habrá formado totalmente el complejo PbL^{2-} y quedará en la disolución un exceso de ligando. Este exceso se valorará con una disolución estandarizada de ion Mn^{2+} a pH = 9 con indicador NET.

Para estudiar teóricamente este proceso, partimos de los siguientes datos de concentración, $C_{Pb} = 10^{-3}$, $C_L = 2 \cdot 10^{-3}$ y $C_{Mn} = 10^{-3}$ mol · dm^{-3} y tendremos en cuenta las siguientes reacciones

Principal	$Pb^{2+} + L^{4-} = PbL^{2-}$	$\log ß_{PbL} = 18$	(8.54)
	$Mn^{2+} + L^{4-} = MnL^{2-}$	$\log ß_{MnL} = 14{,}0$	
Simultáneas	$L^{4-} + nH^+ = H_nL$		

Para describir el equilibrio condicional en un sistema de este tipo, consideraremos como reacciones principales las que corresponden a la formación de los complejos PbL^{2-} y MnL^{2-} y como reacciones simultáneas todas las otras. Además, cada sistema será tratado de forma independiente.

Sistema Pb^{2+}-L^{4-}.

1. *Cálculo de la constante condicional*. Teniendo en cuenta las reacciones en (8.54), podremos escribir las siguientes expresiones

$$C_{Pb} - [PbL^{2-}] = [Pb^{2+}] = [Pb']$$
$$C_L - [PbL^{2-}] = [L^{4-}] + \sum [H_nL] = [L'] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

Ahora, despejando los términos $[Pb^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ y aplicándolos en la expresión de $ß_{PbL}$, tendremos

$$\log ß_{PbL} - \log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = \log \frac{[PbL^{2-}]}{[Pb'][L']}$$

siendo, $$\log \beta'_{PbL} = \log \beta_{PbL} - \log (1 + \sum \beta_{an}[H^+]^n)$$

la expresión de la constante condicional.

Y reemplazando finalmente por los datos del problema en la expresión $\log \beta_{PbL}$, tendremos

$$\log \beta'_{PbL} = 18 - 1,3 = 16,7$$

Y, a partir de este valor, podremos obtener la siguiente expresión

$$\log \frac{[PbL^{2-}]}{[Pb']} = 16,7 - pL' \tag{8.55}$$

Esta ecuación nos ha servido para obtener las ecuaciones de las líneas del sistema Pb^{2+}-L^{4-} en la Fig. 8.11.

Sistema Mn^{2+}-L^{4-}.

Teniendo en cuenta las reacciones en (8.54), podremos escribir lo siguiente

1. *Cálculo de la constante condicional.* Para describir el estado condicional de este sistema, escribiremos las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$C_{Mn} - [MnL^{2-}] = [Mn^{2+}] = [Mn']$$

$$C_L - [MnL^{2-}] = [L^{4-}] + \sum [H_nL] = [L'] = [L^{4-}](1 + \beta_{an}[H^+]^n)$$

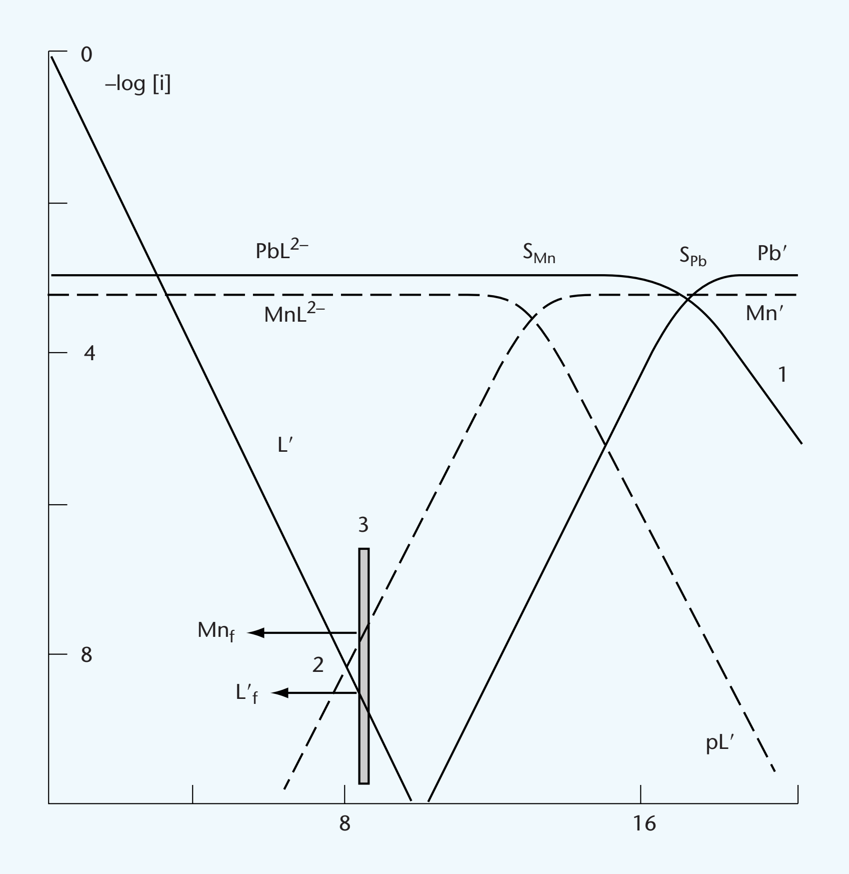


FIGURA 8.11 Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración por retroceso de Pb^{2+}-EDTA con ion Mn^{2+}.

Despejando ahora los términos $[Mn^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ y aplicándolos en la expresión de $ß_{MnL}$, tendremos

$$\log ß_{MnL} - \log (1 + ß_{an}[H^+]^n) = \log \frac{[MnL^{2-}]}{[Mn'][L']}$$

siendo, $\log ß'_{MnL} = \log ß_{MnL} - \log (1 + ß_{an}[H^+]^n) = 14{,}0 - 1{,}3 = 12{,}7$

la expresión de la constante condicional. A partir de este valor, tendremos

$$\log \frac{[MnL^{2-}]}{[Mn']} = 12{,}7 - pL' \qquad (8.56)$$

Esta expresión nos servirá para obtener las ecuaciones de las líneas del sistema Mn^{2+}-L^{4-}, que se muestra en el diagrama de la Fig. 8.11.

2. *Estudio del proceso*. Para estudiar el proceso de valoración mediante el diagrama de la Fig. 8.11, haremos las siguientes consideraciones.

a. *Punto inicial*. Nos encontramos a la derecha del punto 1, donde podemos considerar que la formación de las especies PbL^{2-} y MnL^{2-} es aún baja y predominan los términos Pb' y Mn'.

b. *Punto de equivalencia*. Si consideramos las reacciones principales en (8.54), y la ec. (8.51), podremos escribir lo siguiente

$$[L'] = [Pb'] + [Mn']$$

Ahora bien, vemos en el diagrama que la separación entre las líneas Mn' y Pb' es muy grande. Por ello, la expresión anterior se transformará en

$$[L'] = [Mn']$$

Es decir, nos encontramos en el punto 2, donde se cortan las dos líneas y se cumple que

$$[L']_{eq} = [Mn']_{eq} = 10^{-8,1} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

c. *Punto final*. Para situar este punto tenemos que considerar el cambio de color del indicador.

Transición del indicador. Como el ion Mn^{2+} no forma complejos con el ligando NH_3 del tampón, para determinar el cambio de color del indicador NET, consideramos directamente la siguiente información bibliográfica:

$$pMn_{tr} = 7{,}8 \qquad \text{a pH} = 9$$

En el diagrama nos encontramos en el punto 3, donde se cumple lo siguiente

$$[Mn']_f = 10^{-7,8} \qquad [L']_f = 10^{-8,2}$$

mientras que el término $[Pb']_f$ es tan pequeño que lo podemos considerar despreciable.

d. *Cálculo del error de valoración*. Si aplicamos la ec. (8.53), podremos escribir lo siguiente

$$\% E_r = \frac{[L']_f - [Mn']_f}{C_{Pb}} \times 100$$

Y, aplicando los valores de los distintos términos de concentración calculados anteriormente, tendremos

$$\% E_r = \frac{10^{-8,2} - 10^{-7,8}{}_f}{10^{-3}} \times 100 < -0,01\%$$

Es decir, el error de procedimiento es muy bajo y, por ello, podemos considerar que el procedimiento de valoración por retroceso del ion Pb^{2+} es totalmente recomendable desde el punto de vista teórico.

EJEMPLO ■ 8.6

La bibliografía nos indica que el ion Ni^{2+} se puede determinar mediante una valoración por retroceso. Así, a $V_o = 25\ cm^3$ de una disolución ácida de ion Ni^{2+} se le añade $V_{T1} = 25\ cm^3$ de una disolución del ligando EDTA, $C_{T1} = 0,0504\ mol \cdot dm^{-3}$, y se ajusta el pH a 9 con una disolución de NH_4^+ - NH_3. Una vez que esta mezcla ha alcanzado el equilibrio, se valora el exceso de EDTA con una disolución de ion Zn^{2+}, $C_{T2} = 0,025\ mol \cdot dm^{-3}$, de forma que, cuando el indicador NET cambie de color, habremos añadido $V_{T2} = 15,5\ cm^3$ de la disolución de Zn^{2+}.
a) Determinar la concentración de ion Ni^{2+} en la muestra.
b) Determinar la posición del punto de equivalencia.
c) Calcular el error de valoración.

1. *Cálculos estequiométricos*. Para calcular la concentración de ion Ni^{2+} a partir de los datos de la valoración, podremos tener en cuenta las siguientes operaciones.

i. Adición exceso de EDTA

moles totales de Ni en la muestra $C_oV_o = 25\ C_o$
moles totales de EDTA $C_{T1}V_{T1}$
reacción principal $Ni^{2+} + L^{4-} = NiL^{2-}$
punto de equivalencia $n_{Ni^{2+}} = C_oV_o = n_{L^{4-}}$
moles de EDTA sobrantes = moles totales – moles reacción
$= C_{T1}V_{T1} - C_oV_o$

ii. Valoración por retroceso con Zn^{2+}

reacción principal $L^{4-} + Zn^{2+} = ZnL^{2-}$
punto de equivalencia $n_{Zn^{2+}} = n_{L^{4-}}$
y $C_{T2}V_{T2} = (C_{T1}V_{T1} - C_oV_o)$

de donde
$$C_0 = \frac{C_{T1}V_{T1} - C_{T2}V_{T2}}{V_0}$$
$$= \frac{0,0504 \times 25 - 0,025 \times 15}{25} = 0,035\ mol \cdot dm^{-3}$$

Es decir, a partir de los datos de la valoración hemos determinado que la concentración total de Ni en la muestra es $C_{Ni} = 0{,}035\ mol \cdot dm^{-3}$.

Para estudiar este proceso de valoración, tenemos que calcular primeramente las constantes condicionales de las reacciones principales y posteriormente construir el diagrama logarítmico, Fig. 8.12. Para ello, partimos de la siguiente información de las reacciones

Principal	$Ni^{2+} + L^{4-} = NiL^{2-}$	$\log ß_{NiL} = 18{,}6$	**(8.57)**
	$Zn^{2+} + L^{4-} = ZnL^{2-}$	$\log ß_{2nL} = 16{,}5$	
Simultáneas	$Ni^{2+} + 4\,NH_3 = Ni(NH_3)_4^{2+}$	$\log ß_4 = 7{,}8$	
	$Zn^{2+} + 4\,NH_3 = Zn(NH_3)_4^{2+}$	$\log ß_4 = 9{,}0$	
	$L^{4-} + H^+ = H_nL$		

Si ahora consideramos las concentraciones totales de cada uno de los metales en el punto final, tendremos los siguientes valores de concentración: $C_{Ni} = 0{,}0133$ y $C_{Zn} = 0{,}0059\ mol \cdot dm^{-3}$.

A partir de esta información, determinaremos el estado condicional del sistema y después dibujaremos el diagrama logarítmico.

Sistema Ni^{2+}-EDTA.

1. *Cálculo de la constante condicional.* Teniendo en cuenta las ecs. (8.57) podremos escribir las siguientes expresiones

$$C_{Ni} - [NiL^{2-}] = [Ni^{2+}] + [Ni(NH_3)_4^{2+}] = [Ni']$$

siendo $$[Ni'] = [Ni^{2+}](1 + ß_4[NH_3]^4) \qquad \textbf{(8.58)}$$

y $$C_L - [NiL^{2-}] = [L^{4-}] + \sum [H_nL] = [L'] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

siendo $$[L'] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

Despejando los términos $[Ni^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ y sustituyendo en la expresión de $ß_{NiL}$, tendremos

$$\log ß_{NiL} - \log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) - \log (1 + ß_4[NH_3]^4) = \log \frac{[NiL^{2-}]}{[Ni'][L']} \qquad \textbf{(8.59)}$$

siendo $\log ß'_{NiL} = \log ß'_{NiL} - \log (1 + \sum ß_{an} [H^+]^n) - \log (1 + ß_4 [NH_3]^4)$

la expresión de la constante condicional.

Si ahora consideramos que $C_{NH_3} = 10^{-1}\ mol \cdot dm^{-3}$, la concentración libre de NH_3 a pH = 9 se calculará mediante la siguiente expresión

$$[NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{1 + ß_{a1}[H^+]} = 10^{-1}(1 + 10^{9,3} \cdot 10^{-9,0}) = 0{,}033\ mol \cdot dm^{-3}$$

Y aplicándola en la expresión de $\log ß'_{NiL}$, tendremos

$$\log ß'_{NiL} = 18{,}6 - 1{,}3 - \log (10^{7,8}(0{,}033)^4) = 15{,}4$$

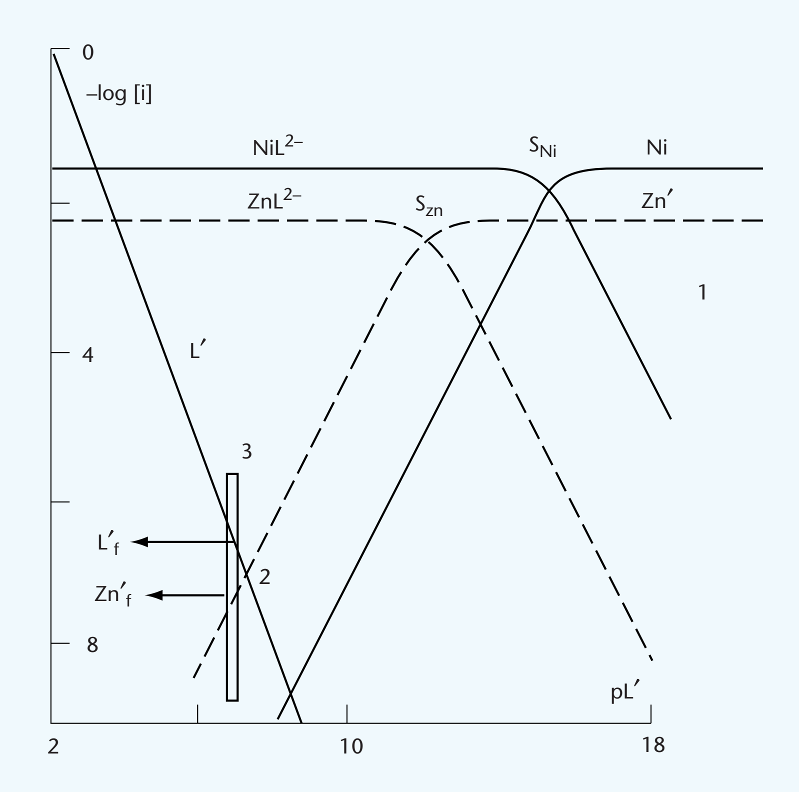


FIGURA 8.12 Diagrama logarítmico para la valoración por retroceso de Ni^{2+}-EDTA con Zn^{2+}.

A partir de este valor obtendremos la siguiente expresión

$$\log \frac{[NiL^{2-}]}{[Ni']} = 15{,}4 - pL'$$

Esta ecuación nos ha permitido dibujar las líneas del sistema que se muestran el diagrama de la Fig. 8.12.

Sistema Zn^{2+}-EDTA.

1. *Cálculo de la constante condicional*. Teniendo en cuenta las reacciones en (8.57), las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$C_{Zn} - [ZnL^{2-}] = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] = [Zn']$$

siendo $$[Zn'] = [Zn^{2+}](1 + ß_4[NH_3]^4) \qquad (8.60)$$

$$C_L - [ZnL^{2-}] = [L^{4-}] + \sum[H_nL] = [L'] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

Despejando de estas ecuaciones los términos $[Zn^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ y aplicando estas igualdades en la expresión de $ß_{ZnL}$, tendremos

$$\log ß_{ZnL} - \log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) - \log (1 + ß_4[NH_3]^4) = \\ = \log \frac{[ZnL^{2-}]}{[Zn'][L']} \qquad (8.61)$$

siendo, $\log ß'_{ZnL} = \log ß_{ZnL} - \log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) - \log (1 + ß_4[NH_3]^4)$

y, si consideramos los datos del problema, tendremos

$$\log ß_{ZnL} = 16{,}5 - 1{,}3 - 3{,}1 = 12{,}1$$

y a partir de este valor, obtendremos la siguiente expresión

$$\log \frac{[ZnL^{2-}]}{[Zn']} = 12{,}1 - pL'$$

Esta ecuación nos ha permitido dibujar las líneas del sistema Zn^{2+}-L^{4-} del diagrama de la Fig. 8.12.

2. *Estudio del proceso de valoración.* Una vez construido el diagrama, determinaremos la posición de los puntos más importantes de la valoración.

i. Punto inicial. Nos encontramos a la derecha del punto 1, en una zona donde suponemos que la formación de los complejos es escasa y predominan las especies Ni' y Zn'.

ii. Punto de equivalencia. En este punto se cumple que

$$C_L = C_{Ni} + C_{Zn}$$

y, a partir de las ecs. (8.58) y (8.60), tendremos

$$[L']_{eq} = [Ni']_{eq} + [Zn']_{eq}$$

Ahora bien, como la separación entre las líneas Zn' y Ni' es mucho mayor que 1,3, podremos despreciar el término [Ni'] y entonces tendremos

$$[L']_{eq} = [Zn']_{eq}$$

y

$$\log [L']_{eq} = \log [Zn']_{eq} = 7$$

Es decir, el punto de equivalencia (punto 2), se encuentra donde las líneas L' y Zn' se cortan.

iii. Punto final. La posición del punto final se conocerá una vez sepamos donde se produce el cambio de color de indicador.

Transición del indicador. La bibliografía nos indica que el indicador NET cambia de color cuando se cumple lo siguiente

$$pZn'_{tr} = 10{,}3 \quad \text{a} \quad pH = 9$$

Ahora bien, como el ion Zn^{2+} forma complejos con el ligando NH_3, tendremos que hacer la corrección correspondiente. Entonces, de acuerdo con la ecuación podremos escribir las siguientes expresiones

$$pZn'_{tr} = 10{,}3 - \log (1 + ß_4[NH_3]^4) = 10{,}3 - 3{,}1 = 7{,}2$$

Es decir, nos encontramos en el punto 3 del diagrama y si leemos las ordenadas de las distintas líneas, podremos obtener los siguientes valores de concentración

$$pZn'_{tr} = 7{,}2 \qquad [Zn']_f = 10^{-7{,}2}$$

$$\log[L']_f = -6{,}4 \qquad [L']_f = 10^{-6{,}4}$$

mientras que $[Ni']_f$, se puede considerar despreciable.

iv. Cálculo del error de valoración. Para determinar el error de valoración, partimos de la ec. (8.53), que nos permite escribir

$$\%\ E = \frac{[L]_f - [Zn']_f}{C_{Ni}} \times 100 \qquad (8.62)$$

Por tanto, reemplazando por los diferentes valores de concentración, tendremos

$$\%\ E = \frac{10^{-6{,}4} - 10^{-7{,}2}}{1{,}33 \cdot 10^{-2}} \times 100 < 0{,}01\ \%$$

Este valor nos indica que, desde el punto de vista teórico, el proceso es aceptable y consecuentemente puede ser llevado a la práctica sin ningún tipo de dificultad.

8.12 ■ Valoración de disoluciones que contienen varios cationes metálicos

La determinación analítica de cada uno de los iones metálicos de una muestra que contiene varios cationes mediante valoraciones complexométricas es una parte importante del análisis de metales que no tiene una metodología general. Es decir, no existen procedimientos estandarizados para la determinación sucesiva de cada uno de los iones metálicos que puedan existir en una muestra.

Ello se debe, por una parte, a la diversidad de las muestras posibles (aguas, metales y aleaciones, productos industriales, etc.) que hace casi imposible la construcción de una sistemática experimental para llevar a cabo tan difícil tarea.

Por otra, la gran capacidad del ligando EDTA para reaccionar con los iones metálicos crea unas condiciones muy difíciles para encontrar las zonas óptimas de experimentación, donde se puede realizar la valoración de las distintas especies metálicas.

La práctica general consiste en utilizar procedimientos combinados que se desarrollan en varias etapas en las que se hacen valoraciones para determinar los iones metálicos tanto individualmente como en grupos. Así, a partir de diversos análisis de la misma muestra se puede obtener a unos datos de concentración que nos permitan determinar algebraicamente el contenido de la muestra.

En cualquier caso, las determinaciones de iones en una mezcla se suelen realizar previo ajuste de las condiciones iniciales de la muestra para que se puedan llevar a cabo en las mejores circunstancias. Estos procesos auxiliares pueden ser muy variados, y dependen enormemente de la naturaleza y composición de las muestras.

En este texto consideraremos solamente los siguientes procedimientos experimentales como ejemplos modelo

1. Adición de ligandos enmascarantes
2. Variación de pH del medio

8.12.1 Reacciones de enmascaramiento

Las reacciones de enmascaramiento son de gran utilidad cuando queremos valorar un ion metálico M_I en presencia de otro ion M_{II} con un ligando complejante L.

En este contexto, como ambos iones metálicos reaccionan con el ligando L y además se da que la constante de formación de la especie $M_{II}L$ ($ß_{M_{II}L}$) es igual o mayor que la correspondiente a la especie M_IL ($ß_{M_IL}$), la operación no podrá llevarse a cabo de forma satisfactoria.

Para eludir esta situación, se suele añadir a la disolución problema un nuevo ligando A, que forme un complejo de gran fuerza con el ion interferente M_{II}. Así, se pretende desplazar el estado de equilibrio original hacia un nuevo estado, que nos indique que cuando se haya completado la formación de la especie M_IL, la reacción interferente de formación de la especie $M_{II}L$ aún no haya comenzado o sólo se haya desplazado mínimamente hacia la derecha.

Desde esta perspectiva, la formación de la especie $M_{II}A_N$, mediante la adición al sistema de un ligando complejante exterior A, se denomina *enmascaramiento*. Y cuando se produce una acción de este tipo, decimos que el ligando exterior ha enmascarado al ion metálico M_{II} o que la reacción de formación de la especie $M_{II}L$ ha sido enmascarada.

Para explicar esta situación desde el punto de vista de las ecuaciones del balance de masas podemos considerar dos situaciones sucesivas.

1. *En ausencia del ligando A*

Para estudiar la situación de la muestra, haremos las siguientes consideraciones

Estado de equilibrio. Podemos pensar que una vez que se añada la primera gota de ligando complejante, tendrán lugar las siguientes reacciones

$$\begin{aligned} M_I + L &= M_IL \\ M_{II} + L &= M_{II}L \end{aligned} \qquad (8.63)$$

siendo

$$ß_{M_IL} = \frac{[M_IL]}{[M][L]} \qquad (8.64)$$

$$ß_{M_{II}L} = \frac{[M_{II}L]}{[M_{II}][L]}$$

las constantes de formación de los dos complejos.

En este contexto, cuando se alcance el equilibrio, tendremos las siguientes especies

Principales	M_I, M_{II}, M_IL, $M_{II}L$
Simultáneas	H_nL

y las ecuaciones del balance de masas podrán expresarse de la siguiente forma

$$C_{M_I} = [M_I] + [M_IL]$$
$$C_{M_{II}} = [M_{II}] + [M_{II}L]$$
$$C_L = [L] + \sum[H_nL] + [M_IL] + [M_{II}L]$$

Estas ecuaciones nos indican que, a medida que vamos añadiendo ligando L, se van desplazando las reacciones (8.63) y como el complejo $M_{II}L$ es más fuerte, su grado de formación será siempre mayor que el de la especie M_IL. Entonces, la formación de la especie $M_{II}L$ interferirá o impedirá que la reacción entre los iones M_I y L, que era la que nos interesaba, se produzca de una forma prioritaria.

Es decir, si el proceso ocurre como lo hemos descrito, podemos decir que la presencia del segundo ion metálico M_{II} afectará el desplazamiento de la reacción principal.

2. *En presencia del ligando A*

Al añadir el ligando enmascarante A a la disolución problema, que contiene las especies M_I, M_{II} y L, se producirán las reacciones (8.63) y, además, la siguiente reacción

$$M_{II} + NA = M_{II}A_N \qquad ß_{M_{II}A_N} \tag{8.65}$$

siendo $$ß_{M_{II}A} = \frac{[M_{II}A_n]}{[M][A]^N}$$

Estado de equilibrio. En estas condiciones, cuando se alcance el equilibrio, tendremos las siguientes especies

Principales M_I, M_{II}, L, M_IL, $M_{II}L$
Simultáneas $M_{II}A_N$, H_nL

y las ecuaciones del balance de masas podrán expresarse de la siguiente forma

$$C_{M_I} = [M_I] + [M_IL]$$
$$C_{M_{II}} = [M_{II}] + [M_{II}L] + [M_{II}A_N]$$
$$C_L = [L] + \sum[H_nL] + [M_IL] + [M_{II}L]$$
$$C_A = [A] + N[M_{II}A_N]$$

Ahora bien, si $ß_{M_{II}A_N}$ es grande y mucho mayor que $ß_{M_{II}L}$, podemos pensar que en la expresión del balance de masas del ion M_{II} el término $[M_{II}A_N]$ será mucho mayor que $[M_{II}L]$. Si, además, utilizamos una concentración mucho más alta de especie enmascarante que de ligando L, podríamos llegar deliberadamente a una situación en la que la formación de la especie interferente $M_{II}L$ sea tan pequeña que pueda considerarse en la práctica como despreciable. Entonces, habremos logrado el objetivo propuesto, podremos considerar que el ion M_{II} ha sido enmascarado y realizar libremente la valoración de la especie M_I.

Es obvio que para elegir el ligando enmascarante A nos orientaremos hacia aquellos ligandos que forman complejos sencillos de una gran fuerza. De hecho, la bibliografía nos selecciona algunos como ellos iones CN^-, F^- o los ligan-

TABLA 8.4 Ligandos enmascarantes más usados en el análisis complexométrico			
Ligando	**pH**	**Ion enmascarado**	**Ion determinable**
CN^-	9-12	Ag^+, Cu^{2+}, Hg^{2+} Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}	Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} Pb^{2+}, Ba^{2+}
F^-	10	Al^{3+}	Zn^{2+}, Co^{2+} Cd^{2+}, Ni^{2+}
Fenantrolina	5-6	Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}	Pb^{2+}, Al^{3+}

dos orgánicos como trietanolamina, 1,10-fenantrolina, etc. que suelen formar complejos muy fuertes con determinados iones metálicos (Tabla 8.4).

8.12.2 Determinación de dos iones metálicos

Estudiaremos desde el punto de vista teórico el caso más sencillo de una mezcla que contiene dos iones metálicos. Así, partimos de una muestra que contiene los iones M_I y M_{II} y queremos determinar sus concentraciones totales mediante un procedimiento que implica dos valoraciones de la muestra con el ligando L.

El procedimiento experimental sería el siguiente. Primero se valorarán los dos iones conjuntamente para determinar la suma $C_{M_I} + C_{M_{II}}$, que representa el contenido total de metal. A continuación, en una segunda valoración de la muestra, añadimos un ligando enmascarante del ion M_{II} y valoramos con EDTA. De esta forma determinaremos el valor de C_{M_I}. Finalmente, hechas las dos valoraciones, podremos determinar los valores individuales de C_{M_I} y $C_{M_{II}}$, combinando algebraicamente los resultados obtenidos.

EJEMPLO ■ 8.7

Queremos determinar el contenido de Pb^{2+} y Cd^{2+} en un depósito de agua y, para ello, realizamos el siguiente procedimiento experimental. En una primera muestra valoramos los iones Pb^{2+} y Cd^{2+} con EDTA a pH ≈ 9, tampón NH_4^+-NH_3 e indicador NET. En otra muestra, valoramos los iones Pb^{2+} y Cd^{2+} en las mismas condiciones, en presencia de ion CN^-, $C_{CN} = 10^{-1}$ mol·dm^{-3}.

Estudiar el proceso de valoración partiendo del siguiente conjunto de datos, $C_{Pb} = 10^{-2}$, $C_{Cd} = 10^{-3}$, $C_{CN} = 10^{-1}$ y $C_{NH_3} = 10^{-1}$ mol·dm^{-3}.

Para estudiar este proceso de valoración consideraremos dos etapas.

1. *Determinación de $C_{Pb} + C_{Cd}$*. Para llevar el estudio de la valoración de los dos metales conjuntamente, tenemos que considerar el siguiente conjunto de reacciones

Principales

$$Pb^{2+} + L^{4-} = PbL^{2-} \qquad \log ß_{PbL} = 18 \qquad (8.66)$$

$$Cd^{2+} + L^{4-} = CdL^{2-} \qquad \log ß_{CdL} = 16,5$$

Simultáneas	$Cd^{2+} + 4\,NH_3 = Cd(NH_3)_4^{2+}$	$\log ß_4 = 6{,}9$
	$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	$\log ß_{a1} = 9{,}3$
	$L^{4-} + nH^+ = H_nL$	

Ahora obtendremos la expresión que nos describe el estado de equilibrio del sistema y para ello, trataremos de forma independiente los dos sistemas componentes Pb^{2+}-L^{4-} y Cd^{2+}-L^{4-}.

Reacción Pb^{2+}-L^{4-}.
Cálculo de la constante condicional. Partiendo de las reacciones en (8.66), podremos escribir las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$C_{Pb} - [PbL^{2-}] = [Pb^{2+}] = [Pb'] \qquad (8.67)$$

$$C_L - [PbL^{2-}] = [L'] = [L^{4-}] + \sum [H_nL]$$

siendo $$[L'] = [L^{4-}](1 + ß_{an}[H^+]^n)$$

Despejando ahora los valores de $[Pb^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ y aplicándolos en la expresión de $ß_{PbL}$, tendremos

$$\log\ ß_{PbL} - \log\ (1 + ß_{an}[H^+]^n) = \log\ \frac{[PbL^{2-}]}{[Pb'][L']}$$

siendo, $$\log\ ß'_{PbL} = \log\ ß_{PbL} - \log\ (1 + ß_{an}[H^+]^n)$$

la expresión de la constante condicional.

Aplicando ahora los datos del problema, tendremos

$$\log\ ß'_{PbL} = 18 - 1{,}3 = 16{,}7$$

Y, a partir de este valor, el estado de equilibrio puede describirse mediante la siguiente ecuación

$$\log\ \frac{[PbL^{2-}]}{[Pb']} = 16{,}7 - pL$$

Esta ecuación ha sido utilizada para obtener las líneas del diagrama de la Fig. 8.13a.

Reacción Cd^{2+}-L^{4-}.
Para describir el comportamiento de este sistema, partimos de las ecuaciones del balance de masas

$$C_{Cd} - [CdL^{2-}] = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}] = [Cd']$$

$$C_L - [CdL^{2-}] = [L'] = [L^{4-}] + \sum [H_nL]$$

siendo, $$[L'] = [L^{4-}](1 + ß_{an}[H^+]^n)$$

1. *Cálculo de la constante condicional*. Si despejamos los términos $[Cd^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ de las expresiones del balance de masas y los sustituimos en la expresión de $ß_{CdL}$, podremos escribir

$$\log\ ß_{CdL} - \log\ (1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log\ (1 + ß_4[NH_3]^4) = \log\ \frac{[CdL^{2-}]}{[Cd'][L']}$$

en esta expresión, el término

$$\log ß'_{CdL} = \log ß_{CdL} - \log (1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log (1 + ß_4[NH_3]^4)$$

representa la constante condicional del complejo CdL^{2-}.

Si ahora consideramos que $C_{NH_3} \approx 10^{-1}$ mol·dm^{-3}, la concentración libre de NH_3 se determinará mediante la siguiente expresión

$$[NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{(1 + ß_{a1}[H^+])} = 0{,}033 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Reemplazando por los datos del problema,

$$\log ß_{CdL} = 16{,}5 - 1{,}3 - 0{,}97 = 14{,}2$$

A partir de este valor, podremos escribir la siguiente ecuación

$$\log \frac{[CdL^{2-}]}{[Cd']} = 14{,}2 - pL'$$

Esta ecuación nos ha permitido completar el diagrama logarítmico de la Fig. 8.13a.

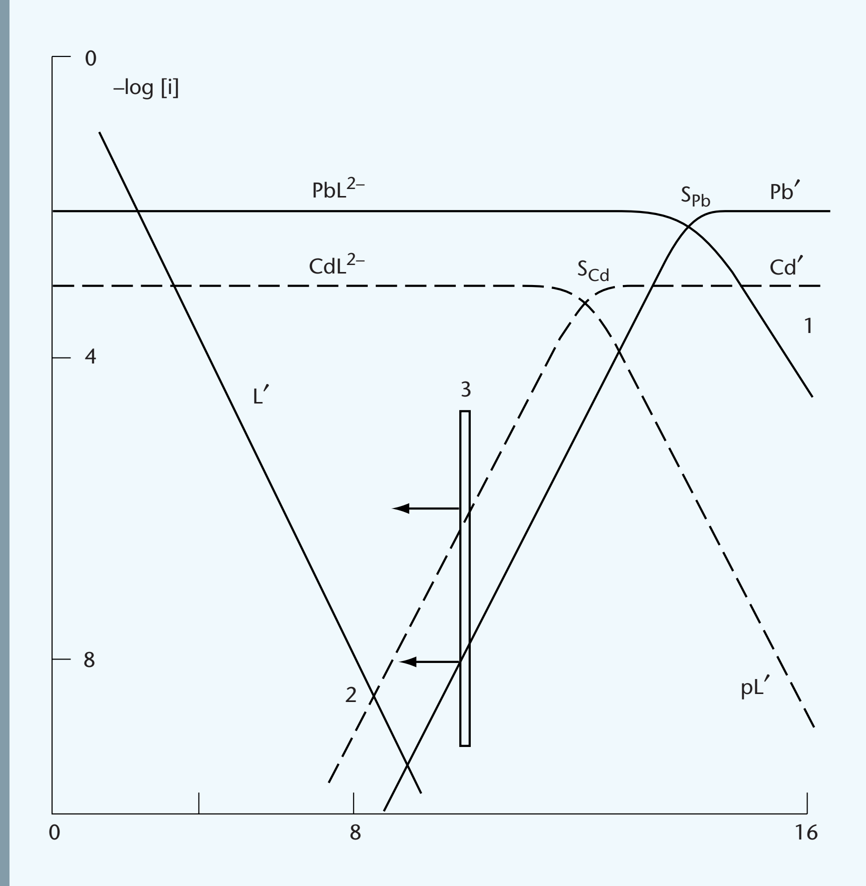


FIGURA 8.13a Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de Pb^{2+} y Cd^{2+} con EDTA a pH = 9.

2. *Proceso de valoración*. Utilizaremos el diagrama logarítmico para seguir la primera parte del proceso de valoración.

a. *Punto inicial*. Al principio nos encontramos a la derecha del punto 1, en una zona donde predominan las especies Pb' y Cd' y, además, las concentraciones de los distintos complejos son muy pequeñas.

b. *Punto de equivalencia*. En este punto se cumplirá

$$C_L = C_{Pb} + C_{Cd}$$

y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas en (8.67), tendremos

$$[L']_{eq} = [Pb']_{eq} + [Cd']_{eq}$$

Y, como la Fig. 8.13a nos indica que la separación entre las líneas Cd' y Pb' es d ≈ 1,3, podremos despreciar el término $[Pb']_{eq}$ en la expresión anterior, que se transformará en

$$[L']_{eq} = [Cd']_{eq} \qquad (8.68)$$

Esta condición se cumple en el punto 2 del diagrama, que nos indica

$$\log\,[L']_{eq} = \log\,[Cd']_{eq} = 8{,}4 \qquad y \qquad [Pb']_{eq} = 10^{-8,4}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

c. *Punto final*. Para determinar la posición de este punto, partimos de la información bibliográfica que nos indica que $pPb'_{tr} = 8$ a pH = 9.

Transición del indicador. Como el ion Pb^{2+} no forma complejos con NH_3, la transición del indicador nos viene dada mediante el siguiente valor: $pPb'_{tr} = 8$. Nos encontramos en la zona rayada del punto 3, donde se cumple

$$\log\,[Cd']_f = -6{,}4 \qquad [Cd']_f = 10^{-6,4}$$

$$\log\,[Pb']_f = -8{,}0 \qquad [Pb']_f = 10^{-8,0}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

mientras que $[L']_f$ se puede considerar despreciable.

d. Cálculo del error de valoración. Partimos de la ec. (8.53), que nos indica

$$\%\,E_r = \frac{[L']_f - [Cd']_f - [Pb']_f}{C_{Pb}} \times 100$$

y reemplazando por los valores de las concentraciones de los distintos términos condicionales, tendremos

$$\%\,E_r = \frac{-10^{-6,4} - 10^{-8,0}}{10^{-3}} \times 100 \approx -0{,}1\%$$

Es decir, hemos valorado los dos metales ($C_{Cd} + C_{Pb}$) con un error aceptable, por lo que podremos decir que los resultados serán buenos.

Determinación de C_{Pb}.

Para realizar la valoración de ion Pb^{2+} en presencia de Cd^{2+}, añadimos a la disolución problema un exceso de ion CN^-. De esta forma, el ion CN^- enmascarará al ion Cd^{2+} y la valoración de ion Pb^{2+} se puede realizar sin problemas.

Para estudiar este proceso, tenemos que determinar el estado de equilibrio del sistema, tratando cada reacción principal de forma independiente.

Sistema Pb^{2+}-L^{4-}.
Cálculo de la constante condicional. Como el ion Pb^{2+} no forma complejos con el ion CN^-, podremos describir el sistema condicional como en el caso anterior, mediante la siguiente ecuación

$$\log \frac{[PbL^{2-}]}{[Pb']} = 16{,}7 - pL'$$

que nos han permitido obtener las ecuaciones de las líneas que representamos en la Fig. 8.13b.

Sistema Cd^{2+}- L^{4-}.
Una vez añadido ion CN^-, tenemos que considerar también la siguiente reacción de formación de los cianocomplejos de cadmio

$$Cd^{2+} + 4CN^- + Cd(CN)_4^{2-} \qquad \log \beta_4 = 18{,}9$$

Entonces, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse como sigue

$$C_{Cd} - [CdL^{2-}] = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}] + [Cd(CN)_4^{2-}] = [Cd'] =$$

$$= [Cd^{2+}](1 + \beta_4[NH_3]^4 + \beta_4[CN^-]^4) = [Cd^{2+}](\beta_4[CN^-]^4)$$

$$C_L - [CdL^{2-}] = [L'] = [L^{4-}] + \sum [H_nL]$$

siendo, $\quad [L'] = [L^{4-}](1 + \beta_{an}[H^+]^n)$

1. *Cálculo de la constante condicional.* Si despejamos de esta ecuación los términos $[Cd^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ y los sustituimos en expresión de β_{CdL}, podríamos establecer la siguiente relación

$$\log \beta_{CdL} - \log (1 + \beta_{an}[H^+]^n) - \log (\beta_4[CN^-]^4) = \log \frac{[CdL^{2-}]}{[Cd'][L']}$$

siendo, $\quad \log \beta'_{CdL} = \log \beta_{CdL} - \log (1 + \beta_{an}[H^+]^n) - \log (\beta_4[CN^-]^4)$

la expresión de la constante condicional.

Ahora bien, como $C_{CN^-} \approx 0{,}1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, la concentración libre de ion CN^- será

$$[CN^-] = \frac{C_{CN^-}}{1 + \beta_{a1}[H^+]} = 0{,}033 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

y reemplazando por los datos del problema

$$\log \beta'_{CdL} = 16{,}5 - 1{,}3 - 13 = 2{,}2$$

En estas condiciones podremos, finalmente, escribir la siguiente expresión

$$\log \frac{[CdL^{2-}]}{[Cd']} = 2{,}2 - pL'$$

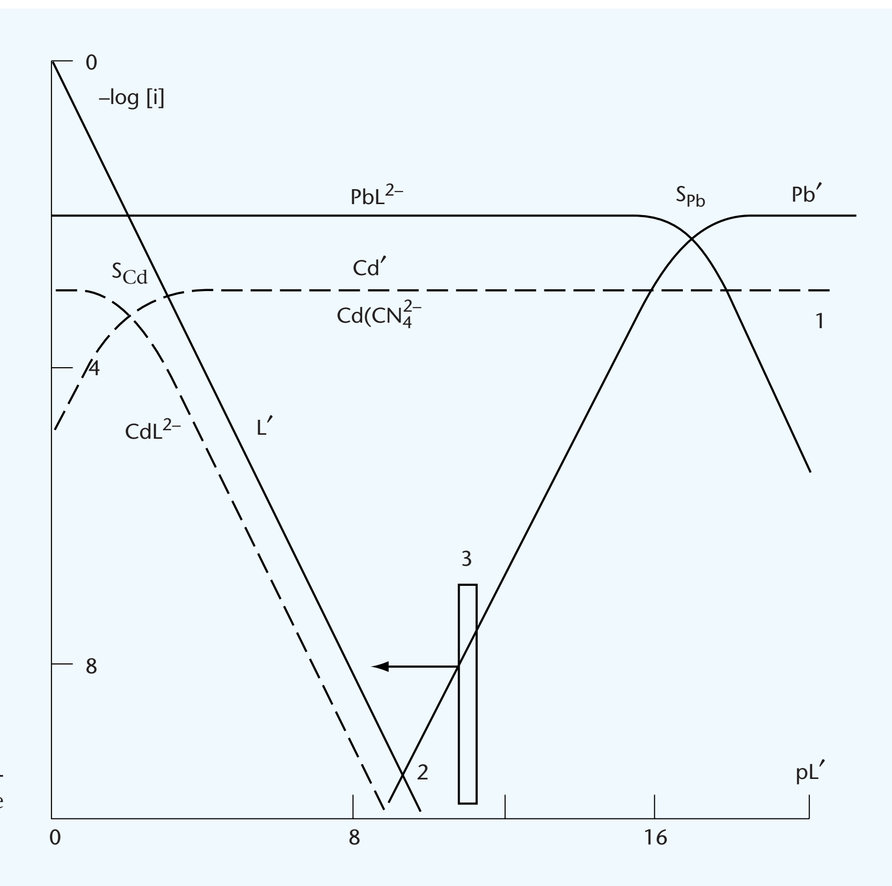


FIGURA 8.13b Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración de Pb^{2+} y Cd^{2+} con EDTA en medio CN^{-}.

Esta ecuación nos ha permitido completar el diagrama de la Fig. 8.13b.

2. *Estudio del proceso de valoración*. En las condiciones descritas el proceso de valoración se refiere específicamente al ion Pb^{2+}. Entonces, para determinar las características de este proceso, haremos las siguientes consideraciones

a. *Punto inicial*. Al principio nos encontramos a la derecha del punto 1, en una zona donde predominan las especies Pb'.

b. *Punto de equivalencia*. En este punto se cumplirá

$$C_L = C_{Pb}$$

y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas tendremos

$$\log\,[L']_{eq} = \log\,[Pb']_{eq} = -9{,}4$$

y

$$[L']_{eq} = \log\,[Pb'] = 10^{-9{,}4}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Esto quiere decir que, al llegar al punto de equivalencia, el desplazamiento de la reacción principal del plomo es total.

c. *Punto final*. Para determinar la posición de este punto, partimos de la información bibliográfica, que nos indica que $pPb_{tr} = 8$ a pH = 9.

Transición del indicador. Como el ion Pb^{2+} no forma complejos con NH_3, la transición del indicador nos viene dada mediante el siguiente valor: $pPb'_{tr} = 8$. Nos encontramos en la zona rayada del punto 3, donde se cumple.

$$\log [Pb']_f = -8{,}0 \qquad [Pb']_f = 10^{-8}\ mol \cdot dm^{-3}$$

mientras que [L'f] se puede considerar despreciable.

d. *Cálculo del error de valoración.* Partimos de la ec. (8.38), que nos indica

$$\%\ E_r = \frac{[L']_f - [Pb']_f}{10^{-2}} \times 100$$

y aplicando los valores de las concentraciones en el punto final, tendremos

$$\%\ E_r = \frac{10^{-8,0}}{10^{-2}} \times 100 < -0{,}01\%$$

Como vemos, el error de valoración es muy pequeño y la valoración se podrá llevar a la práctica de forma satisfactoria.

Esto quiere decir que podemos valorar el ion Pb^{2+} en presencia de Cd^{2+} si utilizamos como enmascarante el ion CN^-, ya que, según el diagrama de la Fig. 8.13b, podremos desplazar completamente la reacción de formación de la especie PbL^{2-} sin que el ion Cd^{2+} interfiera porque queda enmascarado formando la especie $Cd(CN)_4^{2-}$.

Finalmente, es de señalar que una vez que conozcamos el valor de C_{Pb} obtenido en esta valoración, lo combinaremos con el término $(C_{Pb} + C_{Cd})$ y podremos conocer los valores individuales de las concentraciones totales de cada uno de los metales, C_{Pb} y C_{Cd}.

8.13 ■ Valoración de un catión en una mezcla

La valoración de un catión en una mezcla es un problema muy parecido al anterior y puede ser resuelto simplemente añadiendo a la disolución problema un ligando que enmascare los iones interferentes y valorando posteriormente el ion metálico que deseamos, con el ligando principal.

Un caso interesante, sin embargo, se nos presenta cuando, por las características físico-químicas del metal interferente, encontramos ciertas dificultades para llevar a cabo la valoración propuesta. Tal es el caso de la determinación de Zn^{2+} con EDTA en presencia de Fe^{3+}, donde la posible presencia del compuesto sólido FeOOH(s) dificultaría la valoración de Zn^{2+} con EDTA.

Para resolver este problema se pueden tomar dos vías alternativas. La primera sería precipitar todo el ion Fe^{3+} como FeOOH(s), filtrarlo y, posteriormente, valorar el ion Zn^{2+} de la disolución problema con EDTA.

Aunque esta operación es sencilla y, además, posible desde el punto de vista teórico, la operación de precipitación y filtración no es fácil de realizar y lejos de simplificar el problema introduce elementos de incertidumbre en la valoración del Zn^{2+}.

La segunda vía, es la que se ha adoptado como norma general, consiste en añadir a la disolución problema un ligando enmascarante que evite la presencia del compuesto FeOOH(s) y así se podrá realizar la valoración del Zn^{2+} sin problemas adicionales. Como ligando enmascarante ha sido recomendado el ion salicilato, que forma complejos muy fuertes con el ion Fe^{3+}.

EJEMPLO ■ 8.8

La bibliografía nos indica que se puede valorar el ion Zn^{2+} con EDTA en presencia de Fe^{3+}, utilizando como agente enmascarante un exceso de ion salicilato. La determinación se realiza valorando con una disolución del ligando EDTA y utilizando un tampón NH_4^+-NH_3 a pH = 9 y NET como indicador. Estudiar este proceso de valoración.

Para estudiar este proceso es necesario partir de la siguiente información bibliográfica

Reacciones del ion Zn^{2+}

Principal	$Zn^{2+} + L^{4-} = ZnL^{2-}$	$\log ß_{ZnL} = 16,5$	**(8.68a)**
Simultáneas	$Zn^{2+} + 4\,NH_3 = Zn(NH_3)_4^{2+}$	$\log ß_4 = 9,1$	
	$Zn^{2+} + A^{2-} = ZnA$ ac	$\log ß_1 = 6,9$	

Reacciones del ion Fe^{3+}

Principal	$Fe^{3+} + L^{4-} = FeL^-$	$\log ß_{FeL} = 25,1$
Simultáneas	$FeOOH(s) + 3\,H^+ = Fe^{3+} + 2\,H_2O$	$\log {}^*ß_{so} = 3,96$
	$Fe^{3+} + 3\,A^{2-} = FeA_3^{3-}$	$\log ß_3 = 35,4$

Disolución tampón	$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	$\log ß_{a1} = 9,3$
Ligando enmascarante	$A^{2-} + H^+ = HA^-$	$\log ß_{a1} = 13$
	$A^{2-} + 2\,H^+ = H_2A$ ac	$\log ß_{a2} = 16$

A partir de estas reacciones, podemos iniciar el estudio sobre el comportamiento de los diferentes sistemas. Es decir, consideraremos como reacciones principales las de formación de las especies ZnL^{2-} y FeL^- que, como en casos anteriores, se estudiarán de forma independiente.

1. En ausencia de ácido salicílico

Como el problema contiene un compuesto sólido, obtendremos primeramente el diagrama del sistema en ausencia del ligando enmascarante. De esta forma, podremos tener una idea clara de la especiación de la muestra problema y, al mismo tiempo, nos permitirá sugerir razonadamente la necesidad de introducir el ligando enmascarante.

En estas condiciones, cuando añadimos la primera porción de ligando complejante a la solución problema y se alcanza el equilibrio, tenemos que considerar las siguientes especies

Principales	Zn^{2+}, Fe^{3+}, L^{4-}, ZnL^{2-}, FeL^-
Simultáneas	Fe^{3+}, FeOOH(s), NH_3, $Zn(NH_3)_4^{2+}$, H_nL

Sistema Fe^{3+}-L^{4-}.

Desde esta especiación, el sistema estará compuesto principalmente por el sólido FeOOH(s) y el ion complejo FeL^-.

1. *Precipitación de FeOOH(s)*. Si tenemos en cuenta la expresión del producto de solubilidad de este compuesto en la ec. (8.68a), se cumplirá que,

$$^{*}K_{SO} = [Fe^{3+}][H^{+}]^{-3}$$

Y, como $C_{Fe} = 10^{-3}$, tomando logaritmos tendremos

$$pH = -\frac{1}{3}(\log C_{Fe} - \log K_{SO}) = -\frac{1}{3}(-3+4) = 0,3$$

Es decir, la especie FeOOH(s) empieza a precipitar a pH ≥ 0,3, y, por ello, al ajustar la muestra al valor pH = 9 veremos que el compuesto sólido no desaparece, sino que se mantiene en contacto con el ion Zn^{2+} en la disolución problema (Fig. 8.14a).

En estas condiciones, las ecuaciones del balance de masas podrán escribirse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} C_{Fe} &= [Fe^{3+}] + [FeL^{-}] + \frac{n_{FeOOH(s)}}{V_{tot}} \\ C_{Zn} &= [Zn^{2+}] + [ZnL^{2-}] \\ C_{L} &= [L^{4-}] + \sum[H_nL] + [ZnL^{2-}] + [FeL^{-}] \end{aligned} \qquad (8.69)$$

Por otra parte, de las reacciones en (8.68a), se deduce que en este sistema se forma una especie compleja FeL^{-} y un compuesto sólido FeOOH(s). Entonces, sumando la primera y segunda reacción del Fe, tendremos

$$FeOOH(s) + L^{4-} + 3H^{+} = FeL^{-} + 2H_2O \qquad (8.70)$$

cuya constante de equilibrio podrá expresarse de la siguiente forma

$$ß_{s1} = {}^{*}K_{SO}ß_{FeL} = 10^{4} \cdot 10^{25,1} = \frac{[FeL^{-}]}{[H^{+}]^{3}[L^{4-}]} \qquad (8.71)$$

Esta reacción representa el proceso de disolución del compuesto sólido por el ligando complejante.

2. *Diagrama logarítmico*. Para obtener las distintas líneas del diagrama, haremos las siguientes consideraciones.

Línea FeOOH(s). Para obtener las ecuaciones de esta línea, podemos distinguir las situaciones diferentes.

a. Baja concentración de ligando L. En esta zona del diagrama, pL tendrá un valor alto y de acuerdo con la ec. (8.69), la concentración de la especie FeL^{-} será pequeña. Esto nos hace pensar que todo el hierro está formando el precipitado y se cumplirá

$$\frac{n_{FeOOH(s)}}{V_{tot}} = C_{Fe} = 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3} \qquad (8.72)$$

Y, tomando logaritmos, $\log \frac{n_{FeOOH(s)}}{V_{tot}} = \log C_{Fe} = -3$

Es decir, en la zona de pL' alto, la línea FeOOH(s) es una recta paralela al eje de pL'.

b. Punto de disolución total de FeOOH(s). En el punto en que desaparece totalmente el compuesto sólido, las ecuaciones del balance de masas en (8.69), nos indicarán

$$C_{Fe} = \frac{n_{FeOOH(s)}}{V_{tot}} + [FeL^-] = [FeL^-]$$

y

$$[FeL^-] = C_{Fe} = 10^{-3}$$

Si ahora aplicamos este valor en la ec. (8.71), teniendo en cuenta que pH = 9, tendremos que

$$[L'] = 10^{-5} \qquad y \qquad pL' = 5$$

Este punto nos indica que todo el hierro estará formando el complejo y que la cantidad de compuesto sólido es despreciable.

Esta situación se representa en el diagrama de la Fig. 8.14a mediante una línea vertical que tiene como abscisa pL' = 5, la correspondiente al punto de disolución total.

Línea FeL^-. Partimos de la ec. (8.71) y si tenemos en cuenta que pH = 9, tendremos

$$10^2 = \frac{[FeL^-]}{[L^{4-}]}$$

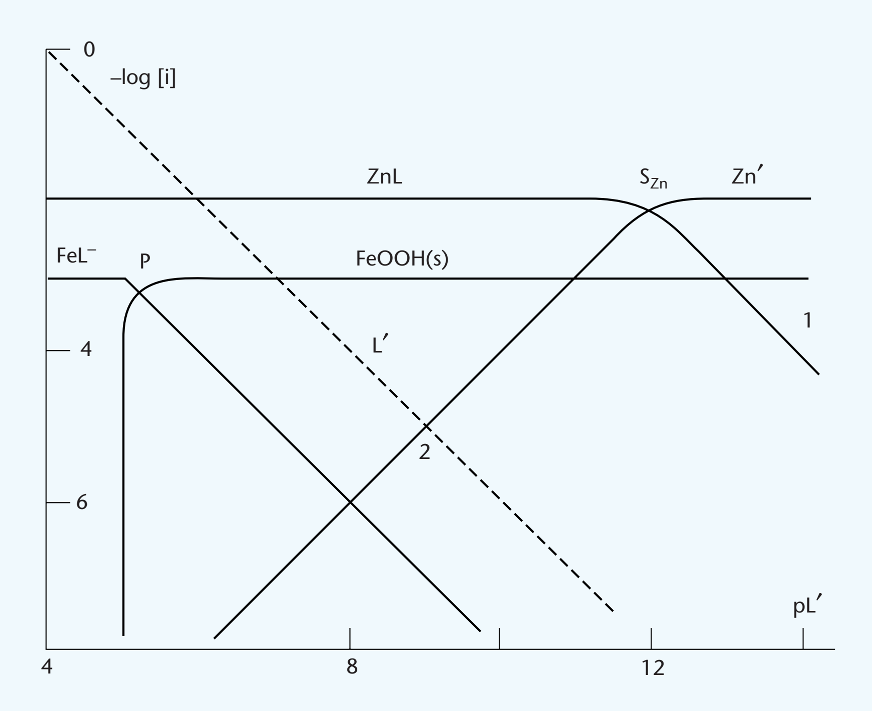


FIGURA 8.14a Diagrama logarítmico para la valoración Zn^{2+}-EDTA a pH = 9 en presencia de Fe^{3+}.

y tomando logaritmos y ordenando

$$\log\,[FeL^-] = 2 - pL \qquad (8.73)$$

Esta ecuación que representa la línea FeL^-, tiene dos tramos que hacen referencia a las siguientes situaciones

a. En presencia del sólido FeOOH(s). Sólo es necesario representar la ec. (8.73). Como nos encontramos en zona de pL alto, dando valores a esta variable obtendremos una línea de pendiente –1.

b. Disolución total de FeOOH(s). Si la adición de ligando continúa, llegará un momento en que la reacción (8.70) se habrá desplazado totalmente hacia la derecha. En ese momento se habrá producido la redisolución total del precipitado y todo el Fe se encontrará en el complejo.

Esto quiere decir que el término ($n_{FeOOH(s)}/V_{tot}$) de la ec. (8.69) será despreciable y se cumplirá la siguiente condición

$$[FeL^-] = C_{Fe} = 10^{-3}$$

Aplicándola ahora en la ec. (8.73), tendremos,

$$-3 = 2 - pL \qquad y \qquad pL' = 5$$

Es decir, a partir de $pL' < 5$, la línea que representa el complejo FeL^- es una paralela al eje de pL' con una abscisa constante igual a –3, Fig. 8.14a.

Reacción Zn^{2+}-L^{4-}.
Partimos del conjunto de especies descritas anteriormente en la ec. (8.68a). Entonces, podemos escribir las siguientes expresiones

$$C_{Zn} - [ZnL^{2-}] = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] = [Zn']$$

siendo $$[Zn'] = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] = (1 + ß_4[NH_3]^4) \qquad (8.74)$$

y $$C_L - [ZnL^{2-}] = [L^{4-}] + \sum[H_nL] = [L']$$

siendo $$[L'] = [L^{4-}] + \sum[H_nL] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

1. *Cálculo de la constante condicional*. Si ahora despejamos los términos $[Zn^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ y sustituimos en la expresión de $ß_{ZnL}$, tendremos la siguiente expresión

$$\log\,ß_{ZnL} - \log\,(1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log\,(1 + ß_4[NH_3]^4) = \log\,\frac{[ZnL^{2-}]}{[Zn'][L']}$$

siendo, $$\log\,ß'_{ZnL} = \log\,ß_{ZnL} - \log\,(1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log\,(1 + ß_4[NH_3]^4)$$

la expresión de la constante condicional.

Aplicando los datos del problema, teniendo en cuenta que la concentración libre de NH_3, puede expresarse de la siguiente forma

$$[NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{1 + ß_{a1}[H^+]} = 10^{-1,5}$$

tendremos, $\log ß'_{ZnL} = 16{,}5 - 3{,}0 - 1{,}4 = 12{,}1$

y entonces $\log \dfrac{[ZnL^{2-}]}{[Zn']} = 12{,}1 - pL'$

La Fig 8.14a nos muestra el diagrama completo del sistema.

2. *Estudio del proceso de valoración.* Siguiendo la valoración directa de la muestra en el diagrama logarítmico, podemos hacer las siguientes consideraciones.

Al principio nos encontramos en la zona del punto 1, donde el compuesto FeOOH(s) está totalmente formado y predomina conjuntamente con la especie Zn'. Al ir añadiendo ligando, tiene lugar la reacción de formación de la especie ZnL^{2-}, que se completa en el punto 2 del diagrama, donde aún predomina la especie FeOOH(s).

Esto nos indica que desde un punto de vista teórico, la valoración del ion Zn^{2+} podría realizarse en presencia del compuesto sólido. No obstante, las características físico-químicas del precipitado dificultan la puesta a punto del método de valoración. De hecho se hace difícil ver los cambios de color del indicador y por consiguiente se crean ciertas incertidumbres a la hora de determinar el punto final de la valoración.

Por todo ello, se recomienda en la práctica realizar la valoración en presencia de un exceso de un ligando enmascarante que forme complejos de gran fuerza con el ion Fe^{3+} y haga desaparecer totalmente el compuesto sólido.

Pues bien, siguiendo esta sugerencia estudiaremos la valoración en presencia de una determinada cantidad de ion salicilato.

2. En presencia de ion salicilato

Como hemos supuesto, una vez añadido el exceso de ion salicilato, desaparece el compuesto FeOOH(s). Por ello, al añadir la primera cantidad de EDTA, tendremos que considerar el siguiente conjunto de especies

Principales Zn^{2+}, Fe^{3+}, L^{4-}, ZnL^{2-}, FeL^{-},

Simultáneas NH_4^+, NH_3, $Zn(NH_3)_4^{2+}$, ZnA, FeA_3^{3-}

que incluyen los complejos ZnA y FeA_3^{3-} formados por el ligando enmascarante con los diferentes iones metálicos.

Y ahora, a partir de las reacciones en (8.68a), determinaremos las constantes condicionales de los diferentes sistemas.

Reacción Zn^{2+}-L^{4-}.

Partimos de las reacciones en la ec. (8.68a), que nos permiten expresar las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$C_{Zn} - [ZnL^{2-}] = [Zn^{2+}] + [ZnA\ ac] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] = [Zn'] \quad (8.75)$$

siendo
$$[Zn'] = [Zn^{2+}] + [ZnA\ ac] + [Zn(NH_3)_4^{2+}]$$
$$= [Zn^{2+}](1 + ß_4[NH_3]^4 + ß_1[A^{2-}])$$

y $$C_L - [ZnL^{2-}] = [L^{4-}] + \sum[HnL] = [L']$$

siendo $$[L'] = [L^{4-}] + \sum[H_nL] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

1. *Cálculo de la constante condicional*. Despejando ahora los términos $[Zn^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ y aplicándolos en la expresión de $ß_{ZnL}$, tendremos

$$\log ß_{ZnL} - \log (1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log (1 + ß_4[NH_3]^4 + ß_1[A^{2-}]) =$$
$$= \log \frac{[ZnL^{2-}]}{[Zn'][L']}$$

siendo,

$$\log ß'_{ZnL} = \log ß_{ZnL} - \log (1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log (1 + ß_4[NH_3]^4 + ß_1[A^{2-}])$$

la expresión de la constante condicional.

Para calcular la concentración libre del anión A^{2-}, debemos de considerar que el ácido salicílico se comporta como un ácido diprótico (pK_{a1} = 3,0, pK_{a2} = 13). Por ello, si el experimento tiene lugar a pH = 9, la concentración libre de ligando A^{2-} se podrá calcular a partir de la ecuación del balance de masas, que escribiremos de la siguiente forma.

$$C_A = [HA^-] + [A^{2-}]$$

Aplicando esta aproximación a la expresión de K_{a2} y despejando el término $[A^{2-}]$, tendremos

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2}C_A}{K_{a2} + [H^+]} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Si ahora reemplazamos por los datos del problema, tendremos

$$\log ß'_{ZnL} = 16{,}5 - 1{,}4 - 3{,}0 = 12{,}4$$

Y, a partir de este valor, el estado de equilibrio se podrá representar a partir de la siguiente ecuación

$$\log \frac{[ZnL^{2-}]}{[Zn']} = 12{,}4 - pL'$$

que hemos utilizado para obtener el diagrama de la Fig. 8.14b.

Reacción Fe^{3+}-L^{4-}.

1. *Cálculo de la constante condicional.* Considerando las reacciones en 8.68a, podremos escribir la ecuación del balance de masas de la siguiente forma

$$\begin{aligned} C_{Fe} - [FeL^-] &= [Fe'] = [Fe^{3+}] + [FeA_3^{3-}] = [Fe^{3+}](1 + ß_3[A^{2-}]^3) \\ C_L - [FeL^-] &= [L'] = [L^{4-}] + \sum [H_nL] = [L^{4-}](1 + ß_{an}[H^+]^n) \end{aligned} \qquad (8.76)$$

Si ahora aplicamos los términos $[Fe^{3+}]$ y $[L^{4-}]$ en la expresión de $ß_{FeL}$, tendremos

$$\log ß_{FeL} - \log (1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log (1 + ß_3[A^{2-}]^3) = \log \frac{[FeL^-]}{[Fe'][L']}$$

siendo $\log ß'_{FeL} = \log ß_{FeL} - \log (1 + ß_{an}[H^+]^n) - \log (1 + ß_3[A^{2-}]^3)$

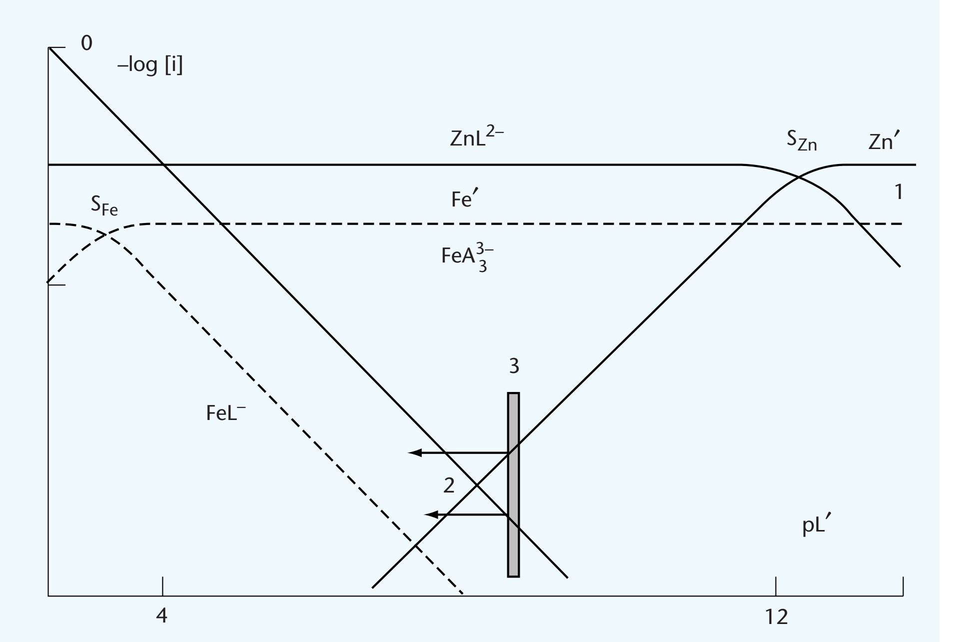


FIGURA 8.14b Diagrama logarítmico para el estudio de la valoración Zn^{2+}-EDTA a pH = 9 en presencia de Fe^{3+} e ion salicilato.

la expresión de la constante condicional.

Aplicando ahora los valores de las distintas constantes, tendremos

$$\log ß'_{FeL} = 25{,}1 - 1{,}3 - 35{,}4 + 13{,}1 = 2{,}4$$

y, a partir de este valor,

$$\log \frac{[FeL^-]}{[Fe^{3+}]} = 2{,}4 - pL' \qquad (8.77)$$

Esta ecuación nos ha permitido completar el diagrama de la Fig. 8.14b.

2. *Estudio del proceso de valoración*. La Fig. 8.14b nos permitirá estudiar el proceso de valoración de una manera sencilla. Como siempre, distinguiremos las siguientes situaciones

a. *Punto inicial*. Al principio nos encontramos a la derecha del punto 1, donde predominan las especies Zn' y Fe' mientras la formación de la especie ZnL^{2-} es aún precaria.

b. *Punto de equivalencia*. Al ir añadiendo ligando, nos movemos hacia la zona del punto 2, donde predominan las especies ZnL^{2-} y Fe'. Esto quiere decir que se ha producido la siguiente reacción

$$Zn' + L' = ZnL^{2-}$$

y entonces se cumplirá la siguiente igualdad

$$C_L = C_{Zn}$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas en (8.76), llegamos a la siguiente expresión

$$[L'] = [Zn']$$

Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde la concentración de la especie Fe' permanece prácticamente constante.

Ahora bien, como la concentración condicional de hierro puede escribirse de la siguiente forma

$$[Fe'] = [Fe^{3+}] + [FeA_3^{3-}] = C_{Fe} = 10^{-3} \approx [FeA_3^{3-}]$$

podemos decir que todo el hierro en disolución se encuentra prácticamente formando la especie FeA_3^{3-}, y queda completamente enmascarada la reacción interferente entre el ion Fe^{3+} y el ligando EDTA.

c. *Punto final*. Como el indicador NET a pH = 9 cambia de color cuando $pZn'_{tr} = 6{,}6$. Nos encontramos en el punto 3 del diagrama que nos indica

$$[L']_f = 10^{-7{,}6} \qquad [Zn']_f = 10^{-6{,}6}\ mol \cdot dm^{-3}$$

d. *Cálculo del error de valoración*. Como hemos valorado un solo metal, podremos utilizar la siguiente expresión:

$$\%\ E = \frac{[L']_f - [M']_f}{C_{M_f}} \times 100$$

Aplicando los valores de las concentraciones de las distintas especies en el punto final, tendremos

$$\%\ E = \frac{10^{-7{,}6} - 10^{-6{,}6}}{10^{-2}} \times 100 < 0{,}01\%$$

Este valor tan pequeño del error de valoración nos permite decir que la determinación de Zn^{2+} con EDTA en presencia de Fe^{3+} puede llevarse a la práctica con todas las garantías de éxito.

8.14 ■ Determinación sucesiva de dos cationes en función del pH

Presentaremos como ejemplo modelo un sistema en los que se estudia la forma de determinar dos iones metálicos, M_I y M_{II}, con el ligando complejante L mediante dos procesos de valoración en la misma muestra que se realizan a dos valores de pH diferentes.

Un experimento muy conocido y descrito en la mayoría de los textos de análisis químico es la determinación de la dureza del agua a partir de los resultados de la valoración de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} con EDTA.

En este contexto, para determinar el contenido de Ca^{2+} y Mg^{2+} en una muestra de agua se recomienda hacer el siguiente experimento.

Partimos de una muestra que contiene los iones citados y le añadimos lentamente NaOH hasta pH = 10. Entonces, valoramos la muestra con una diso-

lución estandarizada de EDTA, utilizando NET como indicador. De esta forma, cuando se alcance el punto final de la valoración, habremos determinado la suma ($C_{Ca} + C_{Mg}$).

En una segunda operación, tomamos la muestra y le añadimos lentamente NaOH hasta pH = 12 y la valoramos con EDTA utilizando murexida como indicador. En estas condiciones, se producirá la precipitación del compuesto $Mg(OH)_2(s)$, aunque la presencia de este compuesto no interferirá el cambio de color en el punto final.

Este último experimento nos permitirá determinar la concentración total de ion Ca^{2+} en la muestra (C_{Ca}). Así, una vez conocida esta cantidad, se determinará la concentración de ion Mg^{2+} por diferencia, teniendo en cuenta los resultados de la primera valoración.

Para explicar este procedimiento, consideraremos que tienen lugar las siguientes reacciones

Principales	$Ca^{2+} + L^{4-} = CaL^{2-}$	$\log ß_{CaL} = 10{,}7$	**(8.78)**
	$Mg^{2+} + L^{4-} = MgL^{2-}$	$\log ß_{MgL} = 8{,}7$	
Simultáneas	$Mg^{2+} + 2\ OH^- = Mg(OH)_2(s)$	$\log K_{so} = -10{,}7$	
	$L^{4-} + n\ H^+ = H_nL$		

y que partimos de una disolución con las siguientes concentraciones, $C_{Ca} = C_{Mg} = 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$, y estudiaremos las dos etapas de valoración de forma independiente.

Valoración a pH = 10 con NET.
En esta primera etapa pretendemos estudiar el proceso de valoración simultánea de los dos iones metálicos.

Entonces, el primer paso será comprobar si se producirá la formación del compuesto $Mg(OH)_2(s)$ a pH = 10. Es decir, queremos comprobar que los dos metales se conservan como iones en disolución a pH = 10.

Precipitación de $Mg(OH)_2(s)$. Si tenemos en cuenta la expresión del producto de solubilidad en la ec. (8.78), se cumplirá que

$$K_{SO} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

Y, como $C_{Mg} = 10^{-3}$, tomando logaritmos tendremos

$$\log\ [OH^-] = \frac{1}{2}(\log\ K_{SO} - \log\ C_{Mg}) = \frac{1}{2}(-10{,}7 + 3) = -3{,}8$$
$$\log\ [H^+] = 10^{-10{,}2} \qquad y \qquad pH = 10{,}2 \qquad \textbf{(8.79)}$$

Es decir, la precipitación del compuesto sólido se produce a pH > 10 y por consiguiente, la disolución problema es siempre un líquido homogéneo sin interferencia del compuesto sólido.

Para definir el equilibrio consideraremos de forma independiente los diferentes sistemas metal-EDTA.

Sistema Ca^{2+}-EDTA.

1. *Cálculo de la constante condicional*. Teniendo en cuenta las reacciones en (8.78), podremos escribir las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$C_{Ca} - [CaL^{2-}] = [Ca^{2+}] = [Ca']$$
$$C_L - [CaL^{2-}] = [L'] = [L^{4-}] + \sum [H_nL] \qquad (8.80)$$

siendo $$[L'] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

Si ahora aplicamos los términos $[Ca^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ en la expresión de $ß_{CaL}$, tendremos

$$\log\ ß_{CaL} - \log\ (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = \log \frac{[CaL^{2-}]}{[Ca'][L']}$$

siendo, $$\log\ ß'_{CaL} = \log\ ß_{CaL} - \log\ (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

la expresión de la constante condicional.

Aplicando ahora los datos del problema, tendremos

$$\log\ ß'_{CaL} = 10{,}7 - 0{,}5 = 10{,}2$$

y, a partir de este valor, obtendremos la siguiente expresión

$$\log \frac{[CaL^{2-}]}{[Ca']} = 10{,}2 - pL'$$

Esta ecuación nos ha permitido obtener las líneas CaL^{2-} y Ca' del diagrama de la Fig. 8.15a.

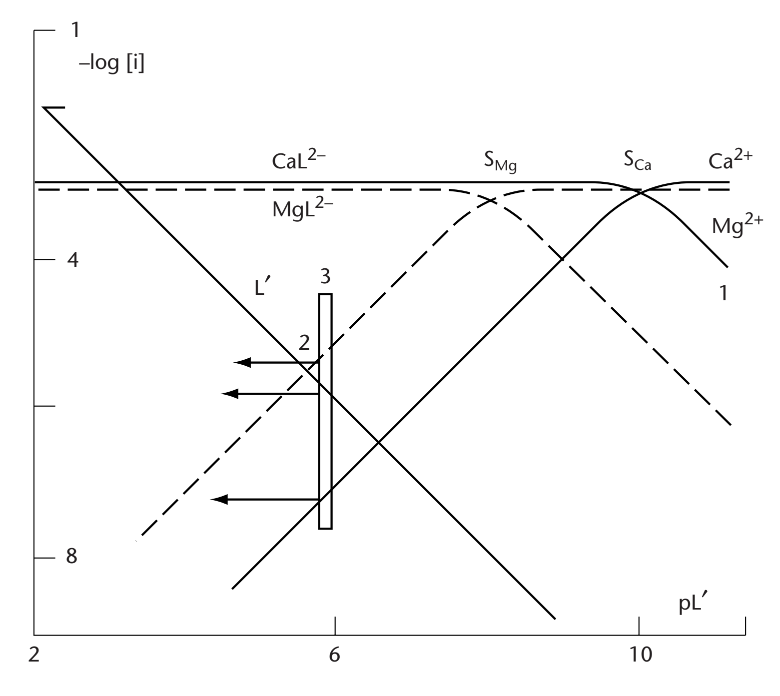


FIGURA 8.15a Diagrama logarítmico para la valoración de Ca^{2+} y Mg^{2+} con EDTA a pH = 10.

Sistema Mg^{2+}-EDTA.

1. *Cálculo de la constante condicional*. Teniendo en cuenta las reacciones anteriores, podremos escribir las ecuaciones del balance de masas de la siguiente forma

$$C_{Mg} - [MgL^{2-}] = [Mg^{2+}] = [Mg'] \qquad \textbf{(8.81)}$$

$$C_L - [MgL^{2-}] = [L'] = [L^{4-}] + \sum [H_nL]$$

siendo $$[L'] = [L^{4-}](1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

Si ahora aplicamos los términos $[Mg^{2+}]$ y $[L^{4-}]$ en la expresión de $ß_{MgL}$, tendremos

$$\log\ ß_{MgL} - \log\ (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = \log\ \frac{[MgL^{2-}]}{[Mg'][L']}$$

siendo, $$\log\ ß'_{MgL} = \log\ ß_{MgL} - \log\ (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

la expresión de la constante condicional. Aplicando ahora los datos del problema, tendremos

$$\log\ ß'_{MgL} = 8{,}7 - 0{,}5 = 8{,}2$$

y con este valor, obtendremos la siguiente expresión

$$\log\ \frac{[MgL^{2-}]}{[Mg']} = 8{,}2 - pL'$$

Finalmente, con ayuda de los valores de las distintas constantes condicionales, hemos completado el diagrama de la Fig. 8.15a.

2. *Proceso de valoración*. Para seguir el proceso de valoración de los dos metales, tendremos en cuenta los siguientes puntos

a. *Punto inicial*. Al principio nos encontramos a la derecha del punto 1, en una zona donde predominan las especies Ca^{2+} y Mg^{2+} y, además, las concentraciones de los distintos complejos son muy pequeñas.

b. *Punto de equivalencia*. En este punto se cumplirá

$$C_L = C_{Ca} + C_{Mg}$$

y, teniendo en cuenta las ecuaciones del balance de masas en (8.80), tendremos

$$[L']_{eq} = [Ca^{2+}]_{eq} + [Mg^{2+}]_{eq}$$

Como la Fig. 8.15a nos indica que la separación entre las líneas Mg^{2+} y Ca^{2+} es $d > 1{,}5$, si tenemos en cuenta la ec. (8.52), la expresión anterior se transformará en

$$\log\ [L']_{eq} = \log\ [Mg^{2+}]_{eq} = -5{,}5$$

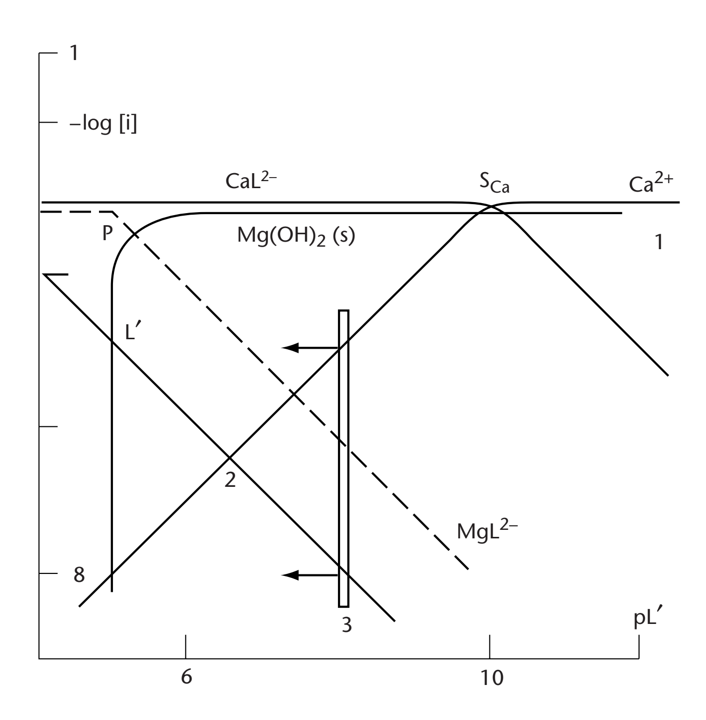


FIGURA 8.15b Diagrama logarítmico para la valoración de Ca^{2+} y Mg^{2+} a pH = 12.

Es decir, nos encontramos en el punto 2 del diagrama de la Fig. 8.15a.

c. *Punto final*. Para determinar la posición de este punto, tendremos en cuenta lo siguiente.

Transición del indicador. La bibliografía nos indica que cuando el indicador NET a pH = 10 cambia de color, $pMg'_{tr} = 5{,}4$. Nos encontramos en el punto 3 del diagrama logarítmico, que nos indica

$$[L']_f = 10^{-5{,}8} \qquad [Mg^{2+}]_f = 10^{-5{,}4} \qquad [Ca^{2+}]_f = 10^{-7{,}2}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

d. *Cálculo del error de valoración*. Como hemos valorado dos metales, el error de valoración se determinará con ayuda de la ec. (8.53), que en nuestro caso tomará la siguiente forma

$$\%\,E = \frac{[L']_f - [Mg^{2+}]_f - [Ca^{2+}]_f}{C_{Ca}} \times 100$$

y, aplicando los valores de las concentraciones de las diferentes especies en el punto final, tendremos

$$\%\,E = \frac{10^{-5{,}8} - 10^{-5{,}4} - 10^{-7{,}2}}{10^{-3}} \times 100 = -0{,}2\%$$

Valoración a pH = 12 con Murexida

En esta segunda valoración pretendemos determinar el ion Ca^{2+} en presencia de Mg^{2+}.

Por las condiciones de elevado pH, este último ion existe en la muestra preferentemente en forma de $Mg(OH)_2(s)$. Es decir, esta segunda valoración tiene lugar en presencia de un compuesto sólido.

Sistema Ca^{2+}-EDTA.

1. *Cálculo de la constante condicional*. Teniendo en cuenta las reacciones en la ec. (8.78), podremos escribir la expresión de $ß_{CaL}$ de la siguiente forma

$$\log ß_{CaL} - \log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n) = \log \frac{[CaL^{2-}]}{[Ca'][L']}$$

siendo $$\log ß'_{CaL} = \log ß_{CaL} - \log (1 + \sum ß_{an}[H^+]^n)$$

la expresión de la constante condicional.
Y, como a pH = 12, la expresión $(1 + \sumß_{an} [H^+]^n) = 1$ y entonces, tendremos

$$\log \frac{[CaL^{2-}]}{[Ca']} = 10{,}7 - pL'$$

Esta ecuación nos ha permitido obtener las líneas CaL^{2-} y Ca' del diagrama de la Fig. 8.15b.

Sistema Mg^{2+}-EDTA.
Para estudiar el comportamiento de este sistema, haremos las siguientes consideraciones.

a. *Precipitación de $Mg(OH)_2(s)$*. Si tenemos en cuenta las expresiones en (8.79), sabemos que el compuesto $Mg(OH)_2(s)$ se empieza a formar cuando pH > 10,4. Esto nos indica que al ajustar la muestra a pH = 12, se verá la precipitación del compuesto $Mg(OH)_2(s)$, que existe simultáneamente con el ion Ca^{2+} en la disolución problema. Entonces, la ecuación del balance de masas átomo de Mg podrá escribirse de la siguiente forma

$$C_{Mg} = [Mg^{2+}] + [MgL^{2-}] + \frac{n_{Mg(OH)_2(s)}}{V_{tot}}$$
$$C_L = [L^{4-}] + [H_nL] + [MgL^{2-}] + [CaL^{2-}] \qquad (8.82)$$

Por otra parte, combinando las reacciones en (8.78) obtendremos la siguiente reacción

$$Mg(OH)_2(s) + L^{4-} = MgL^{2-} + 2OH^- \qquad (8.83)$$

siendo $$ß_{s1} = K_{so}ß_{MgL} = 10^{-10,7} \cdot 10^{8,7} = \frac{[MgL^{2-}][OH]^{-2}}{[L^{4-}]} \qquad (8.84)$$

Esta reacción controla el equilibrio entre el compuesto sólido y la especie compleja MgL^{2-}.

1. *Diagrama logarítmico*. Para obtener las distintas líneas del diagrama, haremos las siguientes consideraciones.
Línea $Mg(OH)_2(s)$. Para obtener las ecuaciones de esta línea, podemos distinguir las situaciones diferentes

a. *Baja concentración de ligando*. En esta zona del diagrama, pL tendrá un valor alto y de acuerdo con la ec. (8.82), la concentración de la especie MgL^{2-} será pequeña. Esto nos hace pensar que todo el magnesio está formando el precipitado y se cumplirá

$$\frac{n_{Mg(OH)_2(s)}}{V_{tot}} = C_{Mg} = 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Y, tomando logaritmos,

$$\log\left(\frac{n_{Mg(OH)_2(s)}}{V_{tot}}\right) = \log\ C_{Mg} = -3$$

Es decir, en la zona de pL' alto, la línea $Mg(OH)_2(s)$ es una recta paralela al eje de pL'.

b. *Punto de disolución de $Mg(OH)_2(s)$*. En el punto en que desaparece totalmente el compuesto sólido la ecuación del balance de masas nos indicará

$$C_{Mg} = \frac{n_{Mg(OH)_2(s)}}{V_{tot}} + [MgL^{2-}] = [MgL^{2-}]$$

y, aplicando los datos del problema, tendremos

$$[MgL^{2-}] = C_{Mg} = 10^{-3}$$

Si ahora aplicamos este valor en la ec. (8.84), teniendo en cuenta que pH = 12, tendremos que

$$[L'] = 10^{-5} \qquad y \qquad pL' = 5$$

Este punto nos indica que todo el magnesio estará formando el complejo y que la cantidad de compuesto sólido es despreciable. Esta situación representa en el diagrama de la Fig. 8.15b mediante una línea vertical que tiene como abscisa pL' = 5, la correspondiente al punto de disolución total.

Línea MgL^{2-}. Partimos de la ec. (8.84) y, si tenemos en cuenta que pH = 12, tendremos

$$10^2 = \frac{[MgL^{2-}]}{[L^{4-}]}$$

y, tomando logaritmos y ordenando,

$$\log\ [MgL^{2-}] = 2 - pL \qquad (8.85)$$

Esta ecuación, que representa la línea MgL^{2-}, tiene dos tramos que hacen referencia a las siguientes situaciones

En presencia del sólido $Mg(OH)_2(s)$. Sólo es necesario representar la ec. (8.85). Como nos encontramos en zona de pL alto, dando valores a esta variable obtendremos una línea de pendiente –1.

Disolución de $Mg(OH)_2(s)$. Si la adición de ligando continúa llegará un momento en que la reacción (8.83) se habrá desplazado totalmente hacia la derecha. En ese momento se habrá producido la redisolución total del precipitado y todo el Mg se encontrará en el complejo.

Esto significa que el término ($n_{Mg(OH)_2(s)}/V_{tot}$) de la ec. (8.82) será despreciable y se cumplirá la siguiente condición

$$[MgL^{2-}] = C_{Fe} = 10^{-3}$$

aplicando esta condición en la ec. (8.84) tendremos,

$$-3 = 2 - pL \qquad y \qquad pL' = 5$$

Es decir, a partir de pL' < 5, la línea que representa el complejo MgL^{2-}, es una paralela al eje de pL' con una abscisa constante igual a –3, Fig. 8.15b.

Estudio del proceso de valoración. Una vez obtenido el diagrama logarítmico explicaremos el proceso de valoración del ion Ca^{2+} teniendo en cuenta las siguientes situaciones

a. *Punto inicial*. Al principio nos encontramos a la derecha del punto 1, donde predominan las especies Ca^{2+} y $Mg(OH)_2(s)$ mientras que la concentración del complejo CaL^{2-} es muy pequeña.

b. *Punto final*. La bibliografía nos indica que, a pH = 12, el indicador murexida cambia de color cuando pCa' = 5. En estas condiciones nos encontramos en el punto 3 del diagrama logarítmico, y las concentraciones de las distintas especies en el punto final serán

$$[Ca^{2+}]_f = 10^{-5} \qquad [L^{4-}]_f = 10^{-8,0}$$

Además, vemos en el diagrama que el complejo CaL^{2-} está totalmente formado, mientras que el compuesto $Mg(OH)_2(s)$ representa prácticamente todo el magnesio. Por ello, podemos decir que al pasar del punto 1 al punto 3 ha tenido lugar la siguiente reacción

$$Ca^{2+} + L^{4-} = CaL^{2-}$$

Es decir, hemos valorado solamente el ion Ca^{2+}.

c. *Cálculo del error de valoración*. Como hemos valorado un solo catión, las ecs. (8.38) nos permiten escribir lo siguiente

$$\% E = \frac{[L^{4-}]_f - [Ca^{2+}]}{C_{Ca}} \times 100$$

y, teniendo en cuenta las concentraciones de las distintas especies en el punto final,

$$\% E = \frac{10^{-8,0} - 10^{-5}}{10^{-3}} \times 100 = -1\%$$

Este valor nos indica que la determinación de ion Ca^{2+} es aceptable a pesar de que la valoración tiene lugar en presencia de un compuesto sólido.

8.14.1 Expresión de la dureza del agua

Es una vieja costumbre de la ingeniería y química del agua expresar la dureza del agua en términos de mg/L de $CaCO_3(s)$ o mg/L de $CaSO_4(s)$.

Para relacionar los resultados obtenidos en la valoración complexométrica con los términos de dureza expuestos tendremos que considerar las siguientes relaciones estequiométrica.

a. *Dureza en mg/L $CaCO_3(s)$*. Si tenemos en cuenta la siguiente reacción

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3(s)$$

podemos considerar que se cumple lo siguiente

$$n_{CaCO_3(s)} = n_{Ca}^{2+}$$

y

$$g/L\ CaCO_3(s) = n_{Ca^{2+}} \cdot P_{CaCO_3(s)} \cdot 1000$$

siendo n el número de moles de ion Ca^{2+} que hemos determinado en la valoración y P el peso fórmula del compuesto $CaCO_3(s)$.

b. *Dureza en mg/L $CaSO_4(s)$*. Igualmente, si tenemos en cuenta la siguiente reacción

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4(s)$$

podemos considerar que se cumple lo siguiente

$$n_{CaSO_4(s)} = n_{Ca^{2+}}$$

y

$$g/L\ CaSO_4(s) = n_{Ca^{2+}} \cdot P_{CaSO_4(s)} \cdot 1000$$

Es decir, la dureza es directamente proporcional al número de moles de ion Ca^{2+} que hemos determinado en el proceso de valoración en el laboratorio.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

CAPÍTULO

9

Reacciones de oxidación-reducción

Siguiendo la definición más general, podemos decir que una reacción de oxidación reducción es un proceso en el que tiene lugar un intercambio de electrones. De acuerdo con esta definición, la disolución de Zn(s) con desprendimiento de H_2(g), por la acción de un ácido fuerte, HCl, que representaremos mediante la siguiente reacción

$$Zn(s) + 2\ H^+ = Zn^{2+} + H_2(g)$$

podría ser representada a través de los siguientes procesos parciales

$$Zn(s) = Zn^{2+} + 2\ e^- \qquad \text{(Oxidación)}$$

$$2\ H^+ + 2\ e^- = H_2(g) \qquad \text{(Reducción)}$$

Estos procesos parciales, que denominamos *semirreacciones*, nos indican claramente la transferencia de electrones, de forma que una cesión de electrones representa una *oxidación*, y una captación de electrones corresponde a una *reducción*. Al mismo tiempo, una oxidación produce un aumento del estado de valencia de la especie en estudio, mientras que la reducción de una especie equivale a una disminución de su estado de valencia.

Así, al escribir el siguiente conjunto de semirreacciones

$$Na^+ + 1\ e^- = Na(s)$$

$$Fe^{3+} + 1\ e^- = Fe^{2+}$$

$$Cl_2 + 2\ e^- = 2\ Cl^-$$

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

Un desplazamiento hacia la derecha nos indica reducción, mientras que uno hacia la a izquierda nos indica oxidación. Por ello, en cada una de estas semirreacciones, las especies que aparecen escritas a la izquierda se denominan formas oxidadas y se representan por "ox" mientras que las especies que se encuentran a la derecha son las formas reducidas y se representan por "red".

A partir de estas consideraciones, dos formas unidas por un esquema del tipo

$$ox + n\ e^- = red \qquad (9.1)$$

constituyen un *par de oxidación-reducción* o más comúnmente, un *par redox*. Por otra parte, cuando consideramos una especie química que puede dar lugar a distintas formas oxidadas o reducidas, decimos que pertenece a un *sistema redox* que se compone de varios pares. Como caso típico, podemos citar el sistema hierro, que está compuesto por las especies Fe(s), Fe^{2+} y Fe^{3+} y que puede formar los siguientes pares redox

$$Fe^{3+} + 1\ e^- = Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + 2\ e^- = Fe(s)$$

Finalmente, si consideramos que las reacciones redox son procesos en los que se transfieren electrones, debe existir una especie que ceda electrones y una especie que sea capaz de captarlos. Por ello, en una reacción redox deben participar siempre dos pares de forma que, si el primero de ellos representa el proceso parcial de oxidación, el segundo representará el proceso de reducción. Estas dos etapas, podrían esquematizarse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \mathrm{red_1 - n_1\ e^- } &= \mathrm{ox_1} \\ \mathrm{ox_2 + n_2\ e^-} &= \mathrm{red_2} \end{aligned} \qquad (9.2)$$

Si ahora sumamos algebraicamente, de forma que el número total de electrones sea igual a cero, tendremos

$$\mathrm{n_2\ red_1 + n_1\ ox_2 = n_2\ ox_1 + n_1\ red_2} \qquad (9.3)$$

Esta reacción, que representa el proceso total de transferencia de electrones, se conoce con el nombre de *reacción de oxidación-reducción* o *reacción redox*.

9.2 ■ ESCALA DE POTENCIALES ESTÁNDAR

Tomando como modelo el estudio de las reacciones ácido-base, algunos químicos pensaron que se podía construir una escala de *potenciales estándar* a partir de la idea de la actividad del electrón. De esta forma, se podría llegar a relaciones sencillas que permitiesen expresar el cociente de las actividades o concentraciones de las formas oxidadas y reducidas, en función de una variable principal llamada "pe". Esta variable se define por analogía con el pH, de la siguiente forma

$$\mathrm{pe} = -\log\ \{\mathrm{e^-}\} \qquad (9.4)$$

y nos indica que un valor bajo de la actividad del electrón o, lo que es lo mismo, un alto valor del pe, corresponde a un poder oxidante alto, mientras que un valor alto de la actividad del electrón, es decir, un valor bajo del pe, corresponde a unas propiedades reductoras fuertes.

Para establecer experimentalmente la escala de pe, es decir, para clasificar de alguna manera los distintos pares redox y ordenarlos de una forma que tenga relación con su poder oxidante o reductor, se procede siguiendo un método tradicional, descrito ya hace muchos años. Primero se elige un par redox de referencia, que en el caso de las disoluciones acuosas es el par que representamos mediante la siguiente semirreacción

$$\mathrm{H^+ + 1\ e^- = \frac{1}{2}\ H_2(g)} \qquad (9.5)$$

Este par, representa el *electrodo normal de hidrógeno* y se constituye colocando una lámina de Pt(s) recubierta de negro de Pt(s) en una disolución ácida ($\{H^+\} = 1$) y haciendo burbujear sobre ella una corriente de $H_2(g)$ a la presión de 1 atm.

Por convenio, a esta reacción se le asigna un *potencial estándar* igual a cero. Esto quiere decir que el convenio incluye las siguientes relaciones

$$e^0_{ref} = 0 \qquad \Delta G^0_{ref} = 0 \qquad (9.6)$$

es decir, la *energía libre estándar* de formación del compuesto $H_2(g)$ es igual a cero.

Por otra parte, si ahora consideramos formalmente que un par redox cualquiera, representado por la semirreacción

$$ox + n\ e^- = red$$

puede tener una *constante de equilibrio* K_r, podremos escribir lo siguiente

$$K_r = K_{par} = \frac{\{red\}}{\{ox\}\{e^-\}} = 10^{-\frac{\Delta G^0}{2,3\ RT}} = 10^{\frac{n\ Fe^0 par}{2,3\ RT}} \tag{9.7}$$

Si ahora aplicamos estas mismas expresiones al par de referencia, ec. (9.5), tendremos

$$K_{ref} = \frac{p_{H_2(g)}^{1/2}}{\{H^+\}\{e^-\}} = 10^{-\frac{\Delta G^0_{ref}}{2,3\ RT}} = 1 \tag{9.8}$$

Una vez establecidas estas relaciones, volvemos al experimento y suponemos que preparamos una disolución que contenga la forma oxidada de un par en un medio fuertemente ácido, donde $\{H^+\} = 1$, y hacemos pasar $H_2(g)$ a la presión de 1 atm.

Entonces, podremos asegurar la presencia de los siguientes pares redox

$$\begin{array}{ll} ox + n\ e^- = red & K_{par} \\ \frac{1}{2}\ H_2(g) + 1\ e^- = H^+ & K_{ref} \end{array} \tag{9.9}$$

Sumando ahora ambas semirreacciones, podemos llegar a la siguiente reacción total

$$ox + \frac{n}{2}\ H_2(g) = red + n\ H^+ \tag{9.10}$$

cuya constante de equilibrio puede expresarse de la siguiente forma

$$K_R = \frac{\{red\}\{H^+\}^n}{\{ox\}p_{H_2(g)}^{1/2}} \tag{9.11}$$

Ahora bien, cuando la disolución en estudio llegue al equilibrio, se alcanzará un determinado valor de la actividad del electrón, que de acuerdo con las ecs. (9.7) y (9.8), podrá expresarse de la siguiente forma

$$\{e^-\} = \frac{K_{ref} pH_2(g)}{\{H^+\}} = K_{par}^{1/n}\{red\}^{1/n}\{ox\}^{1/n} \tag{9.12}$$

Teniendo ahora en cuenta la ec. (9.11), podremos escribir

$$K_R = \frac{K_{par}}{K_{ref}} \tag{9.13}$$

Y, como hemos dicho que $K_{ref} = 1$, tendremos

$$K_{par} = K_R \tag{9.14}$$

Esta igualdad nos indica que la *constante de reducción* del par en estudio es igual a la *constante de equilibrio* de la reacción que se produce entre la forma oxidada de un par y la forma reducida del par de referencia ec. (9.10).

El valor de la constante K_R se determina experimentalmente midiendo la fem (fuerza electromotriz) de una pila en la que uno de los electrodos es el par en estudio y el otro electrodo es el par de referencia. En estas condiciones, la fem de la pila esta relacionada con la constante K_R de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \Delta G_R &= -RT \ln K_R = -n\, Fe_{pila} \\ \log K_R &= \frac{n\, Fe_{pila}}{2{,}3RT} \end{aligned} \tag{9.15}$$

Ahora bien, si las formas ox y red del par en estudio se encuentran en sus estados estándar de actividad unidad, podremos escribir lo siguiente

$$\begin{aligned} \log K_R &= \left(\frac{n\, F}{2{,}3\ RT}\right) e^0_{pila} \\ e^0_{pila} &= e^0_{par} \pm e^0_{ref} = e^0_{par} \end{aligned} \tag{9.16}$$

ya que $e^0_{ref} = 0$, por convenio. Es decir, el valor de la fem de la pila cuando todos los participantes de la reacción (9.10) están en un estado estándar nos permitirá asignar directamente el valor del potencial estándar del par en estudio.

La escala de potenciales estándar que aparecen en la mayoría de los libros de textos se construyó de esta forma.

Finalmente, para relacionar las actividades o concentraciones de las formas oxidada y reducida de un par en función del potencial, tomamos logaritmos en la ec. (9.12), considerando que $-\log \{e^-\} = pe$. Entonces, llegamos fácilmente a la siguiente expresión

$$n\ pe = \log K_{par} - \log \frac{\{red\}}{\{ox\}} \tag{9.17}$$

Y aplicando esta igualdad a la ec. (9.16), tendremos

$$n\ pe = n\ pe^0_{par} + \log \frac{\{ox\}}{\{red\}} \tag{9.18}$$

Esta ecuación nos permitirá expresar el potencial de la disolución en funciones de las actividades de las formas oxidada y reducida del par en estudio. Ahora bien, si las medidas de fem tiene lugar en condiciones estándar, se cumplirá que $\{ox\} = \{red\} = 1$ y la ecuación anterior se transformará en

$$\log K_{par} = n\ pe^0$$

9.3 ■ Condiciones para las diluciones diluidas

La ec. (9.18) tiene una validez general y es aplicable a todas las disoluciones que contengan oxidantes y reductores. Sin embargo, en la práctica es difícil de aplicar ya que no siempre se pueden determinar las actividades de las distintas formas redox existentes en equilibrio.

Para simplificar esta cuestión, podemos pensar que siempre nos movemos dentro de unos límites de concentración donde se puede considerar que se cumplen las condiciones que definen a las disoluciones diluidas. En este caso, los términos de actividad en la ec. (9.18) pueden ser sustituidos por términos de concentración. Entonces, dicha ecuación podrá escribirse de la siguiente forma

$$n\ pe = n\ pe^0_{par} + \log \frac{[ox]}{[red]} \qquad (9.19)$$

En la práctica docente, esta situación se aplica de forma incondicional a cualquier disolución que contenga oxidantes y reductores, aunque sus concentraciones rebasen, muchas veces, los límites de concentración impuestos en las disoluciones diluidas. No obstante, aunque esta aproximación no es válida en todos los casos, permite establecer los aspectos más fundamentales del estudio de las reacciones redox y facilita al alumno la utilización de métodos de cálculo sencillos para el aprendizaje de las más diversas reacciones.

Por otra parte, esta primera aproximación se completa con la hipótesis de que todas las reacciones tienen lugar a 25°C (298 K). Con esta hipótesis, la conversión de datos de potenciales estándar expresados en voltios a valores de pe se realiza mediante las siguientes expresiones

$$pe^0_{par} = \frac{e^0_{par}}{2{,}3\ \frac{RT}{F}} = \frac{e^0_{par}}{0{,}059} \qquad (9.20)$$

$$\log\ K_r = n\ pe^0_{par}$$

9.4 ■ Cálculo de la constante de equilibrio de una reacción a partir de los potenciales estándar

Para determinar la constante de equilibrio de una reacción redox a partir de los valores de los potenciales estándar compilados en la bibliografía, podemos aplicar el siguiente procedimiento.

Primero identificamos los dos pares que participan en la reacción, que deben ser escritos como semirreacciones de reducción, y mediante la ec. (9.20) determinamos sus valores de pe^0 y K_r. Una vez hecho esto, el logaritmo de la constante de equilibrio de la reacción total se determinará fácilmente a partir de los valores de las constantes de reducción de los pares participantes.

Es decir, para determinar el valor de la constante de equilibrio de la siguiente reacción

$$n_2\ ox_1 + n_1\ red_2 = n_2\ red_1 + n_1\ ox_2$$

podremos escribir lo siguiente

Pares participantes $ox_1 + n_1\ e^- = red_1 \quad e_1^0$ (1)

$ox_2 + n_2\ e^- = red_2 \quad e_2^0$ (2)

Aplicando la ec. (9.20) a ambos pares, tendremos

$$pe_1^0 = \frac{e_1^0}{0{,}059} \qquad \log K_{r1} = n_1\ pe_1^0$$

$$pe_2^0 = \frac{e_2^0}{0{,}059} \qquad \log K_{r2} = n_2\ pe_2^0$$

Si ahora consideramos la reacción total, veremos que es la suma de la semirreacción (1) multiplicada por n_2 y la semirreacción (2) invertida multiplicada por n_1. En estas condiciones, tendríamos

$$\log K_R = n_2 \log K_{r1} - n_1 \log K_{r2} \quad (9.21)$$

A partir de la información que nos proporciona la bibliografía, calcular la constante de equilibrio de la siguiente reacción

EJEMPLO ■ 9.1

$$Cu^{2+} + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+} \quad (9.22)$$

Para resolver este problema, partimos de la información compilada en las tablas de potenciales, que nos indican:

Pares participantes $Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu(s) \quad e_1^0 = 0{,}34$ V

$Zn^{2+} + 2\ e^- = Zn(s) \quad e_2^0 = -\ 0{,}78$ V

Ahora, mediante la ec. (9.20), podremos escribir lo siguiente

$$pe_1^0 = \frac{0{,}34}{0{,}059} = 5{,}76 \qquad \log K_{r1} = 11{,}52$$

$$pe_2^0 = -\frac{0{,}76}{0{,}059} = -12{,}9 \qquad \log K_{r2} = 2(-12{,}9) = -25{,}8$$

Con estos datos, podemos escribir las semirreacciones anteriores de la siguiente forma

$Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu(s) \quad \log K_{r1} = 11{,}52$ (1)

$Zn^{2+} + 2\ e^- = Zn(s) \quad \log K_{r2} = -25{,}8$ (2)

Si ahora observamos que la reacción total, ec. (9.22), se puede obtener sumando las semirreacciones (1) y (2), tendremos

$$\log K_R = \log K_{r1} - \log K_{r2} = 11{,}52 - (-25{,}8) = 37{,}3$$

y $$K_R = 10^{37{,}3}$$

EJEMPLO ■ 9.2

Queremos saber si será posible oxidar el ion Tl^+ a Tl^{3+} utilizando una disolución que contenga ion persulfato ($S_2O_8^{2-}$) en medio $HClO_4$, 1,0 $mol \cdot dm^{-3}$.

Para contestar a esta pregunta, suponemos que mezclamos las soluciones de los iones Tl^+ y $S_2O_8^{2-}$ y consideramos que la oxidación se produce si, al alcanzar el equilibrio, se ha desplazado totalmente a la derecha la siguiente reacción redox

$$Tl^+ + S_2O_8^{2-} = Tl^{3+} + 2\ SO_4^{2-}$$

Es decir, es necesario calcular el valor de la constante de equilibrio de la reacción para poder estimar su grado de desplazamiento.

En estas condiciones, las tablas de potenciales y la ec. (9.20) nos permitirán escribir lo siguiente

Pares participantes $Tl^{3+} + 2\ e^- = Tl^+$ $\quad e_1^0 = 1{,}26\ V$ (1)

$pe_1^0 = 21{,}4$

$\log K_{r1} = 42{,}8$

$S_2O_8^{2-} + 2\ e^- = 2\ SO_4^{2-}$ $\quad e_2^0 = 2{,}01\ V$ (2)

$pe_2^0 = 34{,}1$

$\log K_{r2} = 68{,}2$

Si ahora nos fijamos en la reacción total, veremos que esta puede obtenerse sumando las semirreacciones (1) y (2). Por ello, su constante de equilibrio podrá obtenerse mediante la siguiente expresión

$$\log K_R = -\log K_{r1} + \log K_{r2} = -42{,}8 + 68{,}1 = 26{,}3$$

y $$K_R = 10^{26{,}3}$$

Este valor tan alto de la constante nos permite suponer que la reacción en estudio se ha desplazado totalmente a la derecha y que la oxidación de Tl^+ a Tl^{3+} se realiza de forma completa. No obstante, como la reacción tiene lugar en medio $HClO_4$, 1,0 $mol \cdot dm^{-3}$, podemos suponer que, simultáneamente al proceso redox, tendrá lugar la protonación del ion SO_4^{2-}, según indica la siguiente reacción

$$SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^- \qquad \log ß_1 = 1{,}96 \qquad (3)$$

En estas condiciones, podemos suponer que el proceso de oxidación de Tl^+ a Tl^{3+} en medio fuertemente ácido tienen lugar mediante la siguiente reacción

$$Tl^+ + S_2O_8^{2-} + 2\ H^+ = Tl^{3+} + 2\ HSO_4^- \qquad (4)$$

que es la suma de las siguientes reacciones

$$Tl^+ + S_2O_8^{2-} = Tl^{3+} + 2\ SO_4^{2-} \qquad \log\ K_R = 26{,}3$$

$$2 \times (SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^-) \qquad 2 \times \log\ ß_1 = 3{,}92$$

En estas condiciones, la constante de equilibrio de la reacción (4), podrá expresarse de la siguiente forma

$$\log\ K'_R = 26{,}3 + 3{,}92 = 30{,}22 \qquad y \qquad K'_R = 10^{30{,}22}$$

El alto valor de la constante de equilibrio indica que la reacción (4) está totalmente desplazada a la derecha y que el medio fuertemente ácido, además de suprimir las reacciones de hidrólisis, facilita la oxidación del ion Tl^+ ya que $K'_R > K_R$.

9.5 ■ Consideraciones cinéticas sobre las reacciones redox

Es conocido que no todas las reacciones que son posibles termodinámicamente, pueden ser llevadas a la práctica. Ello se debe a que ocurren a una velocidad tan lenta que nunca llegarán a completarse, es decir, la cinética de la reacción es extremadamente lenta.

Por regla general la mayoría de las reacciones químicas que usamos frecuentemente se producen de forma instantánea. Sin embargo, existen casos como la oxidación de Cr^{3+} a CrO_4^{2-}, donde se produce un reagrupamiento de átomos, que tarda hasta 30 minutos en realizarse. En otros casos, como el de la reducción de Hg^{2+} a Hg(l) en determinadas condiciones experimentales, la reacción es tan lenta que en la práctica no llega a realizarse.

Cuando las reacciones químicas son tan lentas que no llegan a realizarse o cuando existe algún impedimento que produzca su inhibición, no es posible alcanzar el estado de equilibrio y las conclusiones derivadas de nuestros cálculos pueden quedar alejadas de la realidad. A pesar de ello, los cálculos de equilibrio siguen teniendo un significado claro, ya que sus resultados nos indican la dirección hacia donde evolucionarán las reacciones en la consecución del estado de equilibrio.

Podemos ilustrar algo más esta situación si consideramos reacciones en las que se forman moléculas gaseosas que generalmente muestran importantes condicionamientos cinéticos. Así, si consideramos la conocida reacción de disolución del Zn(s) mediante un ácido fuerte, que ya hemos mencionado, tendremos

$$Zn(s) + 2\ H^+ = Zn^{2+} + H_2(g)$$

En esta reacción participan los siguientes pares redox

$$Zn^{2+} + 2\ e^- = Zn(s) \qquad e_1^0 = -0{,}76V \qquad \log\ K_{r1} = -25{,}8$$

$$H^+ + 1\ e^- = \frac{1}{2}\ H_2(g) \qquad e_2^0 = 0\ V \qquad \log\ K_{r2} = 0$$

y su constante de equilibrio podrá expresarse de la siguiente forma

$$\log\ K_R = -\log\ K_{r1} + 2\ \log\ K_{r2} = 25{,}8$$

El alto valor de esta constante nos hace pensar que al añadir un ácido fuerte sobre la superficie del metal se producirá la disolución instantánea del metal con evolución de $H_2(g)$. La experiencia, sin embargo, nos muestra que a temperatura de ambiente la reacción se produce de forma muy lenta. Añadiendo trazas de metales pesados o un catalizador adecuado, la velocidad de reacción aumenta considerablemente y tiene lugar la disolución del metal de forma instantánea. Es decir, el catalizador ha ayudado a que el sistema se dirija hacia la posición de equilibrio y se cumplan las predicciones termodinámicas.

9.6 ■ Cálculo de equilibrios redox

Si preparamos una disolución de la forma red_1 de un par y le añadimos un cierto volumen de una disolución que contenga la especie ox_2, puede tener lugar la siguiente reacción redox

$$n_2\ red_1 + n_1\ ox_2 = n_2\ ox_1 + n_1\ red_2 \qquad (9.23)$$

Si ello ocurre, se formarán cantidades determinadas las especies ox_1 y red_2, y al mismo tiempo se producirá un descenso de las concentraciones de las especies de partida red_1 y ox_2. Evidentemente, el desplazamiento de esta reacción a la derecha dependerá fundamentalmente del valor de su *constante de equilibrio* K_R y, por consiguiente, de los potenciales estándar de los pares participantes en la reacción.

Ahora bien, una vez que se haya alcanzado el equilibrio, existirán en la disolución problema las siguientes especies

Especies en disolución $\quad red_1, ox_2, ox_1, red_2$

Para calcular las concentraciones de estas especies y determinar posteriormente el grado de desplazamiento de una reacción redox del tipo (9.23), podemos considerar el siguiente conjunto de expresiones

Pares participantes

$$ox_1 + n_1\ e^- = red_1 \qquad e_1^0$$

$$ox_2 + n_2\ e^- = red_2 \qquad e_2^0$$

Potenciales redox

$$pe_1 = pe_1^0 + \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

$$pe_2 = pe_2^0 + \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

Constante de equilibrio $K_R = \frac{[red_2]^{n_1} [ox_1]^{n_2}}{[red_1]^{n_2} [ox_2]^{n_1}}$

Condición estequiométrica $\frac{[ox_1]}{n_2} = \frac{[red_2]}{n_1}$

Estas expresiones constituyen un sistema de ecuaciones cuya resolución nos proporcionará los valores de las concentraciones de las distintas especies y, a partir de ellas, podremos calcular el desplazamiento de la reacción. Es de señalar que la *condición estequiométrica* se aplica a las especies que se forman en la reacción y es equivalente a la expresión del *balance electrónico*, usada por otros autores.

Para ver cómo sería este conjunto de ecuaciones en un caso práctico, tengamos en cuenta el siguiente ejemplo.

EJEMPLO ■ 9.3

Mezclamos 50 cm^3 de una disolución de ion Fe^{2+} ($C_{Fe} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}) con 35 cm^3 de una disolución de ion Ce^{4+} ($C_{Ce} = 10^{-1}$ mol · dm^{-3}) en H_2SO_4, 1,0 mol · dm^{-3}. Cuando la mezcla alcanza el equilibrio, tiene lugar la siguiente reacción

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Escribir las expresiones que permitan calcular las concentraciones de todas las especies en la disolución en equilibrio.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, podremos considerar el siguiente conjunto de expresiones

Pares participantes $Fe^{3+} + 1\ e^- = Fe^{2+}$ $pe_1^0 = 13$

$Ce^{4+} + 1\ e^- = Ce^{3+}$ $pe_2^0 = 27{,}5$

Especies en disolución Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ce^{4+}, Ce^{3+}

Balance de masas $C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = \frac{50 \cdot 10^{-1}}{85}$

$C_{Ce} = [Ce^{4+}] + [Ce^{3+}] = \frac{35 \cdot 10^{-1}}{85}$

Ecuación potencial $pe_1 = pe_1^0 + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

$pe_2 = pe_2^0 + \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$

Constante de equilibrio $K_R = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}$

Condición estequiométrica $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$

Ahora bien, como en las disoluciones en equilibrio se tiene que cumplir que $pe_1 = pe_2$, disponemos de un sistema de ecuaciones cuya resolución nos

permitirá conocer las concentraciones de los iones Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ce^{4+} y Ce^{3+} cuando la reacción propuesta haya finalizado.

Este procedimiento de cálculo, que nos permite determinar numéricamente las concentraciones de las especies existentes en una reacción en equilibrio, es general y puede aplicarse incondicionalmente a cualquier disolución que contenga mezclas de oxidantes y reductores. Sin embargo, cuando los sistemas son más complejos, los sistemas no son tan sencillos de resolver y parece más fácil e intuitivo recurrir a la resolución gráfica de los sistemas.

9.7 ■ Cálculo gráfico de los equilibrios redox

En este subapartado realizaremos una serie de estudios y cálculos sobre reacciones redox utilizando preferentemente diagramas logarítmicos relativos. En estos diagramas representamos siempre el logaritmo de la relación entre las concentraciones de dos especies del sistema, log $[i]/[i_{ref}]$ frente a una variable principal, que en este caso es el pe de la disolución. La especie de referencia se elige por conveniencia, aunque generalmente es una de las formas del sistema, que tenga una valencia intermedia.

9.7.1 Diagramas logarítmicos relativos

Para obtener las ecuaciones que nos permitan representar el diagrama logarítmico relativo de un determinado par redox,

$$\text{ox} + \text{n e}^- = \text{red}$$

podemos escribir la ec. (9.19) de la siguiente forma

$$\log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} = \text{n pe} - \text{n pe}^0 \qquad (9.24)$$

y si elegimos la forma red, como especie de referencia, tendremos

$$\log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} = \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{i}_{\text{ref}}]} = \text{n pe} - \text{n pe}^0 \qquad (9.25)$$

Como pe^0 es siempre constante, si representamos el término log $[ox] / [i_{ref}]$ en función de la variable pe, se obtendrá una línea recta de pendiente +n (Fig. 9.1). Si ahora suponemos un sistema redox, compuestos por varios pares y especies en diferentes estados de oxidación, tendremos que utilizar las siguientes ecuaciones

$$\log \frac{[\text{i}]}{[\text{i}_{\text{ref}}]} = \text{n pe} - \text{n pe}^0 \qquad (9.26)$$

donde i representa cada una de las especies del sistema. Es decir, existirá una línea recta para cada una de las especies en equilibrio.

Para ilustrar la obtención de este tipo de diagramas, consideraremos como modelo el sistema hierro, que está representado por el siguiente conjunto de semirreacciones

$$Fe^{3+} + 1\ e^- = Fe^{2+} \qquad e_1^0 = 0{,}77\ V \qquad pe_1^0 = 13$$

$$Fe^{2+} + 2\ e^- = Fe(s) \qquad e_2^0 = -0{,}44\ V \qquad pe_2^0 = -7{,}5$$

que nos indican que el diagrama que pretendemos obtener constará de tres líneas que representarán a las especies Fe^{3+}, Fe^{2+} y Fe(s). Si ahora elegimos el catión Fe^{2+} como especie de referencia, podremos escribir las siguientes expresiones

Par Fe^{3+}-Fe^{2+}

Línea $[Fe^{3+}]$. Teniendo en cuenta las semirreacciones escritas y la ec. (9.26), podemos llegar fácilmente a la siguiente expresión

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[i_{ref}]} = \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = pe - 13$$

Esta ecuación nos indica que al representar log ($[Fe^{3+}]$ / $[Fe^{2+}]$) frente al pe de la disolución se obtendrá una línea recta de pendiente +1, que corresponde a la especie Fe^{3+} (Fig. 9.1).

Línea $[Fe^{2+}]$. La línea que representa la especie de referencia coincide con el eje de pe y tiene una ordenada igual a cero.

Par Fe^{2+}-Fe(s)

Línea {Fe(s)}. Partiendo de la segunda de las semirreacciones del sistema Fe, el potencial redox podrá expresarse de la siguiente forma

$$\log \frac{[Fe^{2+}]}{\{Fe(s)\}} = 2\ pe + 15$$

y como la especie de referencia es el ion Fe^{2+}, haciendo transposición de términos tendremos

$$\log \frac{\{Fe(s)\}}{[Fe^{2+}]} = \log \frac{\{Fe(s)\}}{[i_{ref}]} = -\ 2\ pe - 15 \qquad (9.27)$$

Esta ecuación ha sido representada en la Fig. 9.1 como una recta de pendiente + 2. Es de observar, sin embargo, que la línea Fe(s) muestra una zona punteada cuando la relación log {Fe(s)} / $[Fe^{2+}]$ es negativa, lo que nos indica que la especie sólida no es estable termodinámicamente en estas condiciones.

Estudio del diagrama. Si ahora examinamos el diagrama de la Fig. 9.1 más detenidamente, veremos que existen zonas de pe donde predominan determinadas especies. Así, cuando pe ≥ 16, la ordenada de la línea Fe^{3+} nos indica lo siguiente

$$\log \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \geq 3 \qquad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \geq 10^3$$

y $\qquad [Fe^{3+}] \geq 10^3\ [Fe^{2+}]$

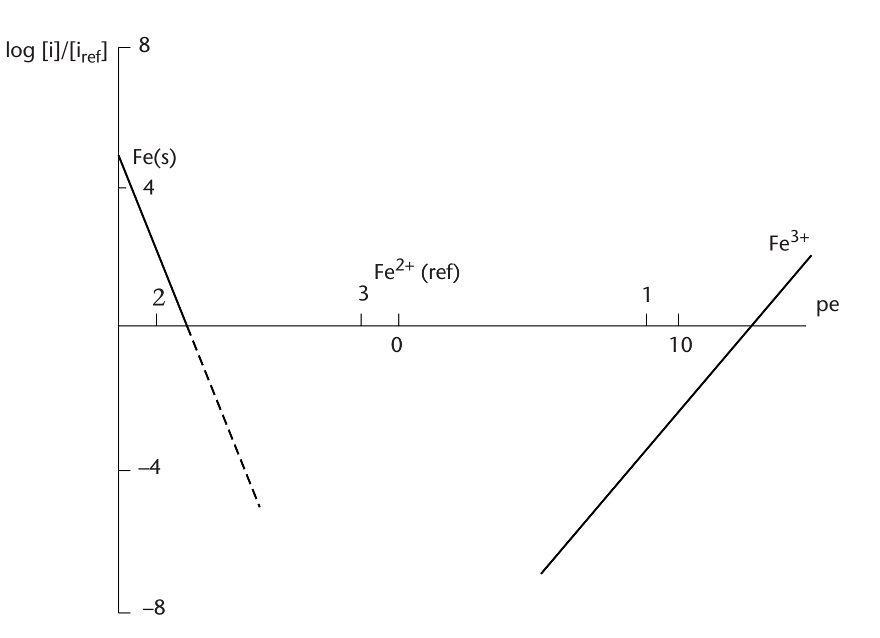


FIGURA 9.1 Diagrama logarítmico del sistema Fe en medio ácido.

Es decir, en la zona elegida, la concentración de Fe^{3+} es como mínimo 1000 veces mayor que la concentración del ion Fe^{2+} y, por consiguiente, la especie trivalente es predominante. Esto se ve claramente en el diagrama de la Fig. 9.1, donde la línea Fe^{3+} está siempre por encima de la línea de referencia, que representa la especie Fe^{2+}. Es decir, las especies de mayor valencia predominan en las zonas de potencial más alto.

Si nos movemos hacia la zona en que $10 > pe > -6$, veremos que predomina la especie de referencia Fe^{2+} ya que su línea representativa esta por encima de las demás líneas del sistema. Además, en esta zona vemos que la ordenada de la línea Fe^{3+} llega a alcanzar valores muy bajos. Es decir, sólo en la zona más reductora puede existir el equilibrio entre las especies Fe^{2+} y Fe(s).

Finalmente, cuando $pe < -8$, predominan las formas Fe(s) y Fe^{2+} sobre el ion Fe^{3+}, que a estos valores de potencial parece existir en cantidades despreciables.

9.8 ■ Determinación del potencial de una disolución

Una vez que sabemos qué especie predomina en una determinada zona de pe, podríamos pensar que cuando realizamos una reacción redox pasamos de una zona del diagrama a otra. En el caso del sistema hierro, sabemos que la especie Fe^{2+} predomina cuando $10 > pe > -6$ y si pasamos a la zona de $pe > 16$, predominará la especie Fe^{3+}. Pues bien, este paso que representa la oxidación del catión divalente se realiza generalmente añadiendo a la disolución problema un reactivo químico, de forma que al reaccionar se constituya un nuevo par redox y, cuando la mezcla llegue al equilibrio, se alcance una zona de pe donde predomine la especie Fe^{3+}.

Así, para determinar de forma aproximada el potencial de una disolución, tenemos que pensar que disponemos de una disolución que contiene por ejemplo la forma oxidada del siguiente par redox

$$\text{ox} + n_1\ e^- = \text{red} \qquad (9.28)$$

y le añadimos la forma reducida de un par red_b. Así, introduciremos en la disolución problema el siguiente par redox,

$$ox_b + n_2\ e^- = red_b \qquad (9.29)$$

y cuando se alcance el equilibrio tendrá lugar la siguiente reacción

$$n_2\ \text{ox} + n_1\ red_b = n_2\ \text{red} + n_1\ ox_b \qquad (9.30)$$

Ahora bien, en estas condiciones, el potencial de la disolución podrá expresarse de la siguiente forma

$$pe = pe^0 + \frac{1}{n_1} \cdot \log \frac{[ox]}{[red]} = pe_b^0 + \frac{1}{n_2} \cdot \log \frac{[ox_b]}{[red_b]} \qquad (9.31)$$

Como el par ox_b-red_b es añadido por nosotros desde el exterior, los datos sobre las concentraciones de las formas ox_b-red_b son conocidos en la mayoría de los casos. Entonces, podremos determinar, aunque sea de forma aproximada, el valor del potencial en el equilibrio mediante la ec. (9.31). Es decir, para movernos de una zona de pe a otra es necesario utilizar un par redox ox_b-red_b adecuado y ajustar las concentraciones de sus especies componentes de forma conveniente.

Veamos rápidamente un ejemplo sobre el diagrama logarítmico del sistema hierro.

EJEMPLO ■ 9.4

Partimos de una disolución de ion Fe^{3+} a pH = 1 y queremos elegir dos pares redox que nos permitan reducir de forma total el ion Fe^{3+} a Fe^{2+}.

Para realizar este ejercicio utilizaremos en diagrama de la Fig. 9.1, que nos ayudará a ajustar la zona de pe donde debemos trabajar.

Límite superior de pe. Si consideramos que la reducción total de ion Fe^{3+} se produce cuando se cumple que

$$[Fe^{2+}] = 10^4[Fe^{3+}]$$

Es decir, si cuando llegamos al equilibrio la concentración de ion Fe^{2+} es diez mil veces mayor que la del ion Fe^{3+}, tendremos

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = -4$$

y, si aplicamos esta condición a la ecuación del potencial, tendremos

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = -4 = pe - 13$$

y $$pe = 9$$

Límite inferior de pe. El límite inferior de pe viene determinado por el hecho de que, en la disolución problema en equilibrio, tiene que predominar la especie Fe^{2+}, que deberá constituir todo el hierro disuelto. Es decir, hay que llegar hasta un punto donde no haya empezado todavía el proceso de reducción de Fe^{2+} a Fe(s). Es decir, según la ecuación del balance de masas del hierro, se debe cumplir lo siguiente

$$C_{Fe} = 10^{-2} = [Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = [Fe^{2+}]$$

Aplicando esta condición a la ecuación del potencial del par Fe^{2+}-Fe(s) teniendo en cuenta que {Fe(s)} = 1, tendremos

$$\log \frac{\{Fe(s)\}}{[Fe^{2+}]} = \log \frac{1}{10^{-2}} = -2\ pe - 15$$

y

$$pe = -8{,}5$$

En el diagrama nos encontramos entre los puntos 1 y 2, que delimitan una zona de potencial (9 > pe > –8,5), donde puede llevarse a cabo y de forma completa la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+}.

Probaremos ahora si los siguientes pares redox pueden ser útiles y seleccionaremos los dos más adecuados. Hay que tener en cuenta que los pares útiles son aquellos en los que los valores de pe^0 están dentro del intervalo de pe definido anteriormente.

a. *Par* H^+-H_2(g), $pe^0 = 0$. Si hacemos burbujear H_2(s) a través de la disolución de ion Fe^{3+}, que está a pH = 1, cuando se alcance el equilibrio podemos asegurar que hemos introducido en la disolución problema el siguiente par redox

$$H^+ + 1\ e^- = \frac{1}{2} H_2(g)$$

Por ello, el potencial de la disolución podrá expresarse de la siguiente forma

$$pe = pe^0 + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0 - pH - \frac{1}{2}\ p^{1/2}_{H_2(g)} = -1$$

Este valor del pe en el equilibrio nos lleva al punto 3 del diagrama, donde predomina claramente la especie Fe^{2+}. Es decir, antes de burbujear H_2(g) nos encontrábamos en la zona de predominio de la especie de partida Fe^{3+} y, al llegar al equilibrio, nos hemos movido hasta un punto donde predomina la especie Fe^{2+}. Entonces, se ha producido la siguiente reacción

$$Fe^{3+} + \frac{1}{2} H_2(g) = Fe^{2+} + H^+$$

Ahora bien, si consideramos la ordenada de la línea Fe^{3+} en el punto 3, tendremos

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = -14$$

y

$$[Fe^{2+}] = 10^{14}[Fe^{3+}]$$

Es decir, la reacción de reducción se ha producido de forma completa, por lo que podemos decir que el par H_2(g)-H^+ es adecuado para llevar a cabo la tarea propuesta.

b. Par Sn^{2+}-Sn(s), $pe^0 = -2{,}15$. Cuando añadimos a la disolución que contiene Fe^{3+} en medio ácido, un exceso de Sn(s), podemos suponer que se ha formado algo de ion Sn^{2+}. En estas condiciones, hemos introducido en la disolución problema el siguiente par redox

$$Sn^{2+} + 2\ e^- = Sn(s)$$

En la Fig. 9.2 hemos representado el diagrama logarítmico de este par conjuntamente con el del sistema hierro. Las líneas Sn^{2+} y Sn(s) han sido obtenidas a partir de las siguientes ecuaciones

línea [Sn^{2+}] referencia

línea {Sn(s)} $\log \frac{\{Sn(s)\}}{[Sn^{2+}]} = -\ 2\ pe - 4{,}3$

Si ahora pensamos que ponemos en contacto la disolución problema con un gran exceso de Sn(s), cuando se alcance el equilibrio se habrá producido la reacción y aún quedará sólido en el vaso. En estas condiciones, en el diagrama nos encontraremos en la zona de $pe < -2{,}4$, donde se ve el predominio de la línea Sn(s). Es decir, en el diagrama nos hemos movido desde la zona a la derecha del punto 1, donde predomina la especie Fe^{3+} hasta una zona situada a la izquierda del punto 2. En esta zona predominan las especies Sn^{2+} y Fe^{2+}, mientras que la ordenada de la línea del ion Fe^{3+} alcanza valores muy bajos.

Esto nos indica que se ha producido la siguiente reacción

$$2\ Fe^{3+} + Sn(s) = 2\ Fe^{2+} + Sn^{2+}$$

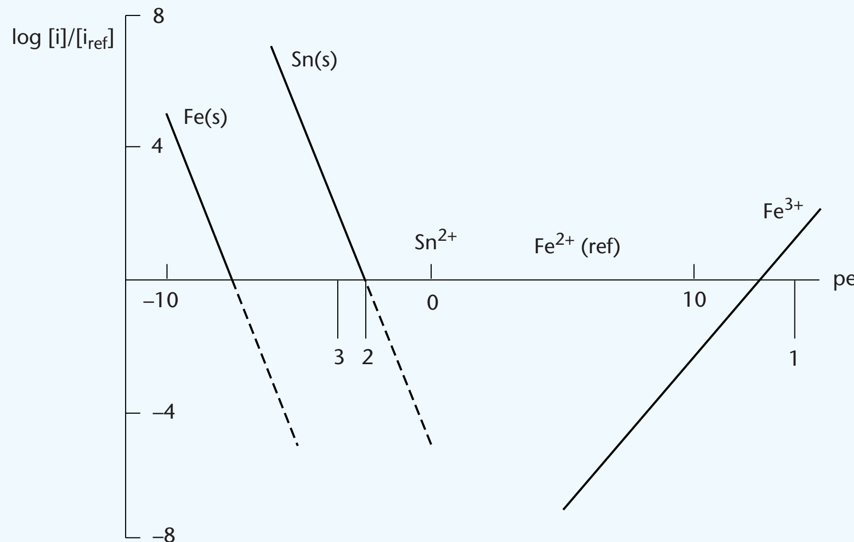


FIGURA 9.2 Diagrama logarítmico de los sistemas Fe y Sn.

que se encuentra totalmente desplazada a la derecha.

Para calcular las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio, es necesario calcular el valor del pe con más exactitud. Para ello, hay que considerar que la reacción anterior está totalmente desplazada a la derecha. Entonces, la ec. del B.M. del átomo de Fe, podrá expresarse de la siguiente forma

$$C_{Fe} = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$$

Por otra parte, la condición estequiométrica de la reacción anterior, nos indica lo siguiente

$$[Sn^{2+}] = \frac{[Fe^{2+}]}{2} = \frac{C_{Fe}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Aplicando esta igualdad en la expresión del potencial, tendremos

$$pe = -2{,}4 - \frac{1}{2} \log [Sn^{2+}] = -3{,}5$$

Si ahora volvemos al diagrama, nos encontramos en el punto 3, donde podemos leer lo siguiente

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = -16 \qquad y \qquad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{-16}$$

Con estos datos, podemos decir que la composición de la disolución en equilibrio será la siguiente

$$[Fe^{2+}] = C_{Fe} = 10^{-2}, \ [Sn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \ \text{ y } \ ([Fe^{3+}] = 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

El escaso valor de la concentración del ion Fe^{3+} nos indica que el desplazamiento de la reacción es total y, por ello, el par elegido es muy adecuado para realizar la reducción del ion Fe^{3+}.

c. *Par* Zn^{2+}-Zn(s), $pe^0 = -12{,}9$. Si la disolución que contiene ion Fe^{3+} en medio ácido se pone en contacto con un exceso de Zn(s), habremos introducido el par

$$Zn^{2+} + 2\ e = Zn(s)$$

y, cuando se alcance el equilibrio, el potencial de la disolución podrá expresarse de la siguiente forma

$$pe = -12{,}9 + \frac{1}{2} \log [Zn^{2+}]$$

Esta ecuación nos indica que en el diagrama logarítmico de la Fig. 9.3 nos encontramos a la izquierda del punto 3, donde aún existe un exceso de Zn(s) y, además, el término $\frac{1}{2} \log [Zn^{2+}]$ será siempre negativo. En estas condiciones, rebasamos el límite inferior de $pe = -8{,}5$ y pasamos a una zona donde predomina la especie Fe(s). Esto quiere decir que la reducción puede llegar hasta Fe(s), ya que se podría producir la siguiente reacción

log [i]/[i_ref]

4
Zn(s)
Fe(s)
Fe3+
Zn2+
Fe2+
(ref)
−10
0
10
pe
3
2
1
−4
−8

FIGURA 9.3 Diagrama logarítmico de los sistemas Fe y Zn.

$$2\ Fe^{3+} + 3\ Zn(s) = 2\ Fe(s) + 3\ Zn^{2+}$$

si las condiciones cinéticas lo permitieran.

De todas formas, podemos decir que el reductor elegido es demasiado fuerte y su comportamiento no se ajusta a las condiciones marcadas en el problema.

9.9 ■ Estudio de algunos sistemas interesantes

A partir de ahora realizaremos una serie de ejercicios teóricos que nos permitirán familiarizarnos con las características de algunos sistemas redox e iniciar el estudio de equilibrios redox utilizando los diagramas logarítmicos relativos.

9.9.1 Sistema redox cromo en medio ácido

El comportamiento de este sistema en medio ácido puede explicarse mediante el siguiente conjunto de semirreacciones

$$\frac{1}{2}\ Cr_2O_7^{2-} + 7\ H^+ + 3\ e^- = Cr^{3+} + 7\ H_2O \qquad pe_1^0 = 22{,}5$$

$$Cr^{3+} + 1\ e^- = Cr^{2+} \qquad pe_2^0 = -6{,}95$$

$$Cr^{2+} + 2\ e^- = Cr(s) \qquad pe_3^0 = -15{,}4$$

que nos indican la existencia de las siguientes especies y estados de oxidación

Estado de oxidación	VI	III	II	0
Especies	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Cr(s)

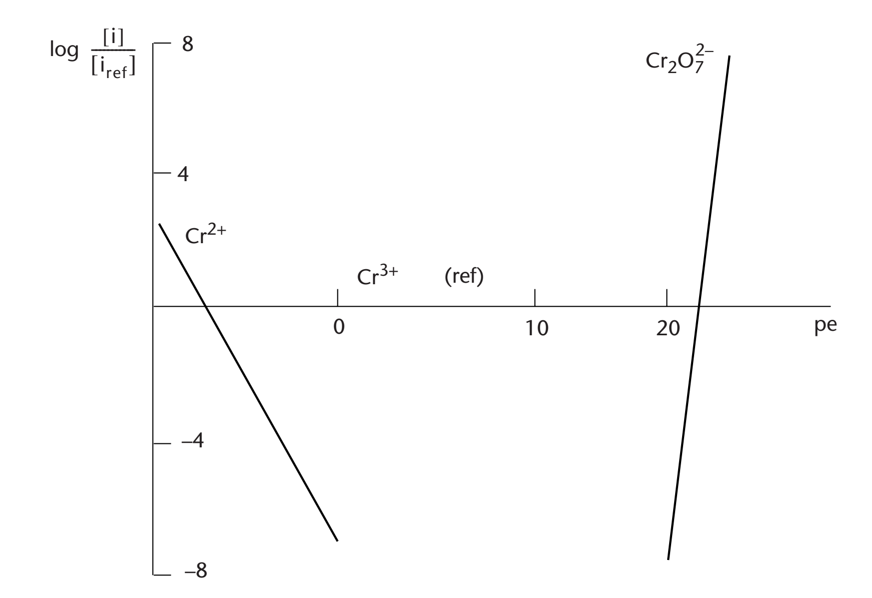


FIGURA 9.4 Diagrama logarítmico del sistema cromo en medio ácido.

Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema, suponemos que partimos de una disolución que contiene cromo a pH = 0. En estas condiciones, si elegimos como referencia el ion Cr^{3+}, las ecuaciones del potencial de los distintos pares nos ayudarán a escribir las siguientes ecuaciones

línea $[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2}$ $\quad \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2}}{[Cr^{3+}]} = 3\ \text{pe} - 67{,}5$

línea $[Cr^{3+}]$ referencia

línea $[Cr^{2+}]$ $\quad \log \frac{[Cr^{2+}]}{[Cr^{3+}]} = -\ \text{pe} - 6{,}9$

línea $\{Cr(s)\}$ $\quad \log \frac{\{Cr(s)\}}{[Cr^{3+}]} = -2\ \text{pe} - 30{,}8$

La Fig. 9.4. nos muestra el diagrama del sistema, que nos indica que la especie Cr^{3+} predomina en un amplio intervalo de pe (–8 a 20), mientras que el predominio de las especies $Cr_2O_7^{2-}$ y Cr^{2+} exige, respectivamente, condiciones oxidantes y reductoras más extremas. Es decir, cuando pe < –8 empieza a predominar la especie Cr^{2+} mientras que si llegamos a pe > 22, predominará el ion $Cr_2O_7^{2-}$.

EJEMPLO ■ 9.5

A 100 cm^3 de una disolución que contiene $2 \cdot 10^{-1}$ $mol \cdot dm^{-3}$ de ion $Cr_2O_7^{2-}$ en $HClO_4$, 1,0 $mol \cdot dm^{-3}$, se añaden 100 cm^3 de una disolución de $TlClO_4$, 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$ en $HClO_4$, 1,0 $mol \cdot dm^{-3}$. ¿Qué reacción se habrá producido cuando la mezcla alcance el equilibrio?

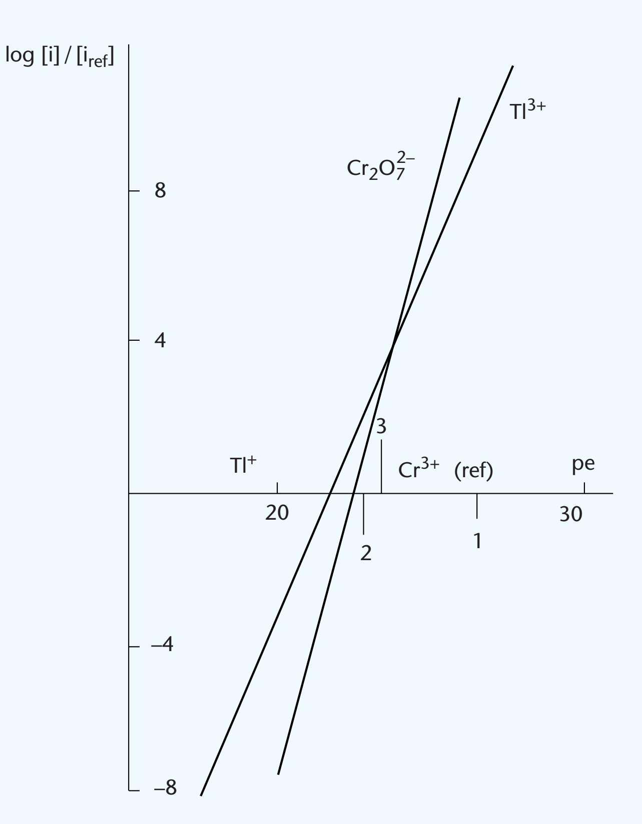


FIGURA 9.5 Diagrama logarítmico de los sistemas Cr y Tl en medio ácido.

Para resolver este problema utilizaremos el diagrama de la Fig. 9.5, que contiene las líneas de los dos pares redox. Las líneas correspondientes al par

$$Tl^{3+} + 2\ e^- = Tl^+ \qquad pe^0 = 21{,}2$$

se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones

línea $[Tl^+]$ referencia

línea $[Tl^{3+}]$ $\log \dfrac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]} = 2\ pe - 42{,}4$

Para situarnos en el diagrama podemos considerar que al principio, cuando aún no se ha hecho la mezcla, nos encontramos en la zona del punto 1, donde predomina la forma $Cr_2O_7^{2-}$.

Después de añadir el ion Tl^+ llegaremos al equilibrio, donde existe un exceso de ion $Cr_2O_7^{2-}$ ya que se han mezclado 20 mmoles de ion $Cr_2O_7^{2-}$ por mmol de Tl^+. En estas condiciones, aunque se produzca de forma completa la reacción que buscamos, la concentración de ion $Cr_2O_7^{2-}$ será mayor que la del ion Cr^{3+} y en el diagrama nos encontraremos a la derecha del punto 2, pe > 22.

Si ahora miramos el diagrama del talio, veremos que en la zona de equilibrio predomina la especie Tl^{3+} y además la relación $[Tl^{3+}] / [Tl^+]$ es bastante grande. Esto nos indica que ha tenido lugar la siguiente reacción

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ Tl^+ + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ Tl^{3+} + 7\ H_2O$$

que parece estar totalmente desplazada a la derecha.

Para determinar de forma más concreta la posición de equilibrio, podríamos realizar la siguiente aproximación. Partimos de las ecuaciones del balance de masas de ambos metales, que nos indican

$$C_{Cr} = 2\,[Cr_2O_7^{2-}]_{tot} = 2\,[Cr_2O_7^{2-}] + [Cr^{3+}] = 2 \cdot 10^{-1}$$
$$C_{Tl} = [Tl^{3+}] + [Tl^{+}] = 5 \cdot 10^{-3}$$

Ahora bien, como a la derecha del punto 2 la línea Tl^{3+} está situada por encima de la línea de referencia Tl^{+}, podemos pensar que la concentración de esta especie es despreciable y escribir la ecuación del balance de masas del talio de la siguiente forma

$$C_{Tl} = [Tl^{3+}] + [Tl^{+}] = [Tl^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Por otra parte, la condición estequiométrica de la reacción propuesta nos indica lo siguiente

$$[Cr^{3+}] = \frac{2}{3}\,[Tl^{3+}] = \frac{2}{3}\,(5 \cdot 10^{-3}) = 3{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Si ahora aplicamos esta expresión en la ecuación del balance de masas del cromo, tendremos

$$[Cr_2O_7^{2-}] = \frac{1}{2}\,(C_{Cr} - [Cr^{3+}]) = 9{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Aplicando los términos $[Cr_2O_7^{2-}]$ y $[Cr^{3+}]$ a la ecuación del potencial, tendremos

$$pe = 22{,}6 + \frac{1}{3}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2}}{[Cr^{3+}]}$$

y

$$pe = 22{,}6 + \frac{1}{3}\log\frac{(9{,}8 \cdot 10^{-3})^{1/2}}{3 \cdot 10^{-3}} = 23{,}3$$

Si ahora volvemos al diagrama, nos encontramos en el punto 3, donde podemos leer

$$\log\frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^{+}]} = 3{,}8$$

y

$$[Tl^{3+}] = 10^{3,8}[Tl^{+}]$$

Es decir, la concentración de Tl^{3+} en el equilibrio es aproximadamente 10 000 veces la del ion Tl^{+}, lo que nos indica que la oxidación de Tl^{+} a Tl^{3+} en presencia de un exceso de ion $Cr_2O_7^{2-}$ se produce de forma total.

9.9.2 Reducción de cromo hexavalente

Las industrias de cromados generan líquidos muy ácidos que contienen cromo hexavalente, que existe en la disolución problema en forma de ion $Cr_2O_7^{2-}$. Este compuesto es altamente tóxico y para eliminarlo hay que reducirlo pre-

viamente a la forma Cr^{3+}, que es mucho menos tóxica. Una vez en esta forma, el cromo se puede eliminar precipitándolo como $Cr(OH)_3(s)$, con óxido de calcio.

La reducción de $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} se realiza generalmente en medio ácido, empleando hidrógeno sulfito de sodio ($NaHSO_3$, bisulfito de sodio) o mediante la adición de disolución de sulfato de hierro (II), ($FeSO_4$). La primera de estas reacciones es muy rápida siempre que el medio se mantenga a pH < 2 mientras que la segunda puede realizarse sin problemas hasta pH ≈ 6. De todas formas, la reducción con disolución de $NaHSO_3$ es la más frecuente, ya que si se emplea $FeSO_4$, se tiene que precipitar el Fe^{3+} resultante de la reacción. Como este precipitado ($Fe(OH)_3(s)$) es a veces difícil de filtrar, el proceso total de reducción y posterior precipitación es más sencillo si se emplea disolución de $NaHSO_3$.

EJEMPLO ■ 9.6

Disponemos de una disolución ácida que contiene 10^{-2} mol · dm^{-3} de ion $Cr_2O_7^{2-}$ a pH = 0 y nos proponemos eliminar el metal mediante un proceso de reducción y posterior precipitación. Para llevar a cabo el proceso de reducción, tratamos la disolución problema con los siguientes reductores

a. Disolución de $NaHSO_3(s)$
b. Disolución de $FeSO_4$

Estudiar los diferentes procesos de reducción mediante los diagramas logarítmicos.

a. *Reducción con* $NaHSO_3$. Si miramos la información de la bibliografía, veremos que en este proceso participan las siguientes semirreacciones

$$\frac{1}{2}\ Cr_2O_7^{2-} + 7\ H^+ + 3\ e^- = Cr^{3+} + \frac{7}{2}\ H_2O \qquad pe_1^0 = 22{,}5 \qquad (1)$$

$$SO_4^{2-} + 4\ H^+ + 2\ e^- = H_2SO_3 + H_2O \qquad pe_2^0 = 2{,}88 \qquad (2)$$

Ahora bien, como nos encontramos en un medio ácido, tendrá también lugar, la siguiente reacción

$$SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^- \qquad \log\ ß_1 = 1{,}96 \qquad (3)$$

Si ahora calculamos el valor de K_{r2} para la semirreacción (2) y la sumamos con la reacción (3) cambiada de sentido, tendremos el siguiente par redox

$$HSO_4^- + 3\ H^+ + 2\ e^- = H_2SO_3 + H_2O \qquad (4)$$

siendo,

$$\log\ K_{r4} = \log\ K_{r2} - \log\ ß_1 = 2\ pe_2^0 - \log\ ß_1 = 3{,}8$$

y $$pe_4^0 = \frac{\log\ K_{r4}}{2} = 1{,}9$$

Los diagramas logarítmicos correspondientes a las semirreacciones (1) y (4), se ha representado en la Fig. 9.6.

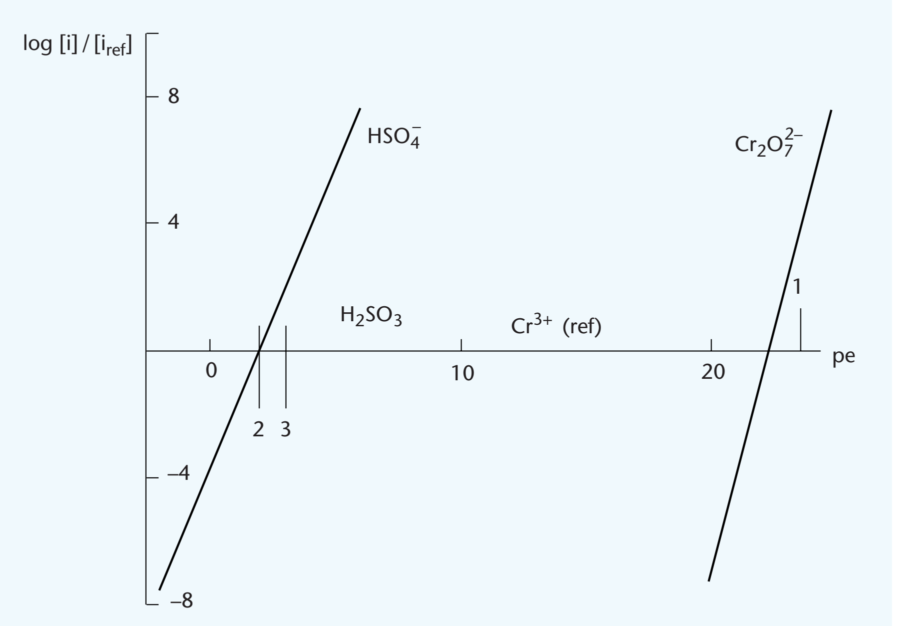


FIGURA 9.6 Diagrama logarítmico para el estudio de la reducción de Cr(VI) en medio ácido.

Para estudiar el proceso de reducción, tenemos que pensar que al principio nos encontramos en la zona del punto 1, donde predomina la especie $Cr_2O_7^{2-}$. Una vez añadida una cantidad de $NaHSO_3$, nos moveremos hacia la zona del punto 2, donde parece existir el par H_2SO_3-SO_4^{2-} y además predomina la especie Cr^{3+}. Esto quiere decir que se ha producido la siguiente reacción total

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2SO_3\ + 5\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 3\ HSO_4^- + 4\ H_2O$$

Por otra parte, el descenso acusado de la ordenada de la línea $Cr_2O_7^{2-}$ nos hace pensar que cuando se alcance el equilibrio su valor será insignificante, lo que nos indica que el desplazamiento de la reacción anterior será completo.

Si quisiéramos estudiar este proceso con un poco más de detalle, podemos considerar que se tiene que eliminar el ion $Cr_2O_7^{2-}$ y no dejar en la disolución problema cantidades importantes de las especies H_2SO_3 y HSO_4^-. Esto nos lleva a controlar la adición de la cantidad de reductor, que teóricamente debe estar determinado por la estequiometría de la reacción anterior. En la práctica, sin embargo, con objeto de asegurar la reducción de todo el Cr(VI), se suele añadir un ligero exceso de disolución de H_2SO_3 en forma de disolución de $NaHSO_3$.

Para determinar la concentración total de $NaHSO_3$, consideraremos que en nuestro caso partimos de una disolución de ion $Cr_2O_7^{2-}$, 10^{-2} $mol \cdot dm^{-3}$. Entonces, la reacción anterior que nos indica que en el punto de equivalencia se cumple lo siguiente

$$[Cr_2O_7^{2-}]_{tot} = \frac{[H_2SO_3]_{tot}}{3}$$

y $$[H_2SO_3]_{tot} = C_S = [NaHSO_3]_{tot} = 3\ [Cr_2O_7^{2-}]_{tot} = 3 \cdot 10^{-2}$$

Es decir, la concentración inicial del $NaHSO_3$ tiene que ser $3 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$. No obstante, partiremos del valor de $C_S = 4 \cdot 10^{-2}$ para significar el exceso sobre la cantidad estequiométrica. En estas condiciones, podemos pensar que nos encontraremos muy cerca del punto de equivalencia de la reacción anterior, donde se cumple

$$\frac{[Cr^{3+}]}{2} = \frac{[HSO_4^-]}{3}$$

y

$$[Cr^{3+}] = \frac{2}{3}[HSO_4^-]$$

Teniendo ahora en cuenta las ecuaciones del balance de masas de ambos metales, tendremos

$$C_{Cr} = 2\,[Cr_2O_7^{2-}]_{tot} = 2\,[Cr_2O_7^{2-}] + [Cr^{3+}] = [Cr^{3+}]$$

$$C_S = [H_2SO_3] + [HSO_4^-]$$

y

$$[H_2SO_3] = C_S - \frac{3}{2}C_{Cr}$$

Sustituyendo los valores de $[H_2SO_3]$ y $[HSO_4^-]$ en la expresión del potencial del par (4), teniendo en cuenta que pH = 0, tendremos

$$2\,pe = 2{,}88 + \log\frac{[HSO_4^-]}{[H_2SO_3]}$$

$$= 2{,}88 + \log\frac{C_{Cr}}{\left(C_S - \frac{3}{2}C_{Cr}\right)}$$

$$= 2 \cdot 20^{-2}\left(4 \cdot 10^{-2} - \frac{3}{2} \cdot 2 \cdot 10^{-2}\right) = 2{,}58$$

Nos encontramos sobre el punto 3 del diagrama, donde la relación $[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2} / [Cr^{3+}]$ es muy pequeña, lo que nos indica que la concentración de ion $Cr_2O_7^{2-}$ es ínfima; todo el cromo en disolución estará en la forma de ion Cr^{3+}. Es decir, a partir de este tratamiento, todo el cromo en disolución existe en la forma Cr^{3+} y, por ello, ya se puede iniciar el proceso de precipitación del metal.

b. *Reducción con* $FeSO_4$. Si realizamos la reducción de Cr(VI) mediante un ligero exceso de disolución de $FeSO_4$, existirán los siguientes pares redox

$$\frac{1}{2}\,Cr_2O_7^{2-} + 7\,H^+ + 3\,e^- = Cr^{3+} + \frac{7}{2}\,H_2O \qquad pe_1^0 = 22{,}5 \qquad (1)$$

$$Fe^{3+} + 1\,e^- = Fe^{2+} \qquad pe_2^0 = 13 \qquad (2)$$

que han sido representados en el diagrama de la Fig. 9.7.

Para estudiar este proceso de reducción, podemos pensar que al principio nos encontramos en la zona del punto 1, donde predomina la especie $Cr_2O_7^{2-}$. Cuando se añade la disolución de $FeSO_4$ y la mezcla alcance el equilibrio, nos habremos movido hacia la zona del punto 2, donde se habrá producido la siguiente reacción

$$\frac{1}{2}\,Cr_2O_7^{2-} + 7\,H^+ + 3\,Fe^{2+} = Cr^{3+} + 3\,Fe^{3+} + \frac{7}{2}\,H_2O$$

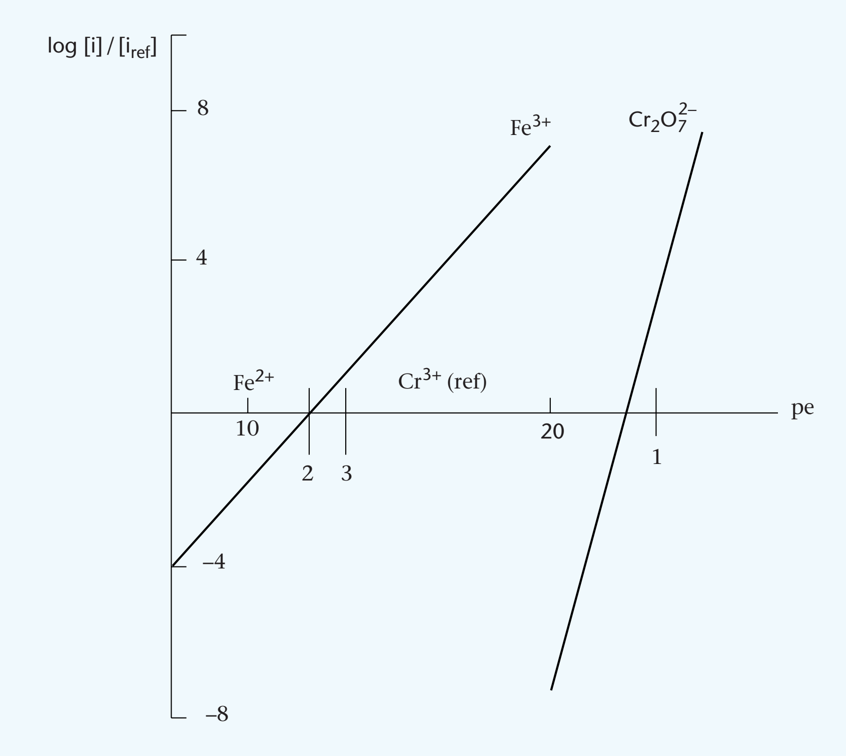


FIGURA 9.7 Diagrama logarítmico de los sistemas Fe y Cr en medio ácido.

Ahora bien, en esta zona predomina la especie Cr^{3+}, mientras que la ordenada de la línea $Cr_2O_7^{2-}$ tiene valores muy pequeños. Esto nos indica que la reacción anterior tiene que estar completamente desplazada a la derecha.

Si para simular un proceso real partimos de una disolución $7 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$ de $FeSO_4$, lo que significa que trabajamos en presencia de un ligero exceso de ion Fe^{2+}, nos encontraremos en una zona del diagrama de la Fig. 9.7, en la que las líneas que representan las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} están próximas entre sí.

Para calcular de una forma más exacta el potencial de la disolución en este punto de equilibrio, partimos de la reacción anterior, que nos indica

$$Cr^{3+} = \frac{[Fe^{3+}]}{3}$$

Ahora bien, las ecuaciones del balance de masas de los dos metales en disolución y el hecho de que la reacción anterior esté totalmente desplazada a la derecha nos permite escribir las siguientes expresiones

$$C_{Cr} = 2\ [Cr_2O_7^{2-}]_{tot} = 2\ [Cr_2O_7^{2-}] + [Cr^{3+}] = [Cr^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2}$$
$$C_{Fe} = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]$$

y $\quad [Fe^{2+}] = C_{Fe} - [Fe^{3+}] = C_{Fe} - 3\ [Cr^{3+}] = C_{Fe} - 3\ C_{Cr} = 10^{-2}$

ya que $\quad [Fe^{3+}] = 3\ [Cr^{3+}]$

Aplicando las expresiones de $[Fe^{2+}]$ y $[Fe^{3+}]$ a la ecuación del potencial del par, tendremos

$$pe = 13 + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 12{,}7$$

Es decir, nos encontramos en el punto 3 del diagrama, donde

$$\log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2}}{[Cr^{3+}]} < -14$$

y

$$[Cr^{3+}] < 10^{14} \cdot [Cr_2O_7^{2-}]^{1/2} < 7 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot dm^{-3}$$

Es decir, en la posición de equilibrio predomina de forma clara la especie Cr^{3+} y además la concentración de ion $Cr_2O_7^{2-}$ es muy pequeña. Esto nos permite comprobar que el procedimiento de eliminación de Cr(VI) es bueno y que puede llevarse a la práctica a completa satisfacción.

9.9.3 Sistema mercurio en medio ácido

La bibliografía nos indica que para estudiar el comportamiento de este sistema en medio ácido es necesario tener en cuenta las siguientes semirreacciones

$$Hg^{2+} + 1\ e^- = \frac{1}{2}\ Hg_2^{2+} \qquad pe_1^0 = 15{,}4 \qquad (1)$$

$$\frac{1}{2}\ Hg_2^{2+} + 1\ e^- = Hg(l) \qquad pe_2^0 = 13{,}4 \qquad (2)$$

que nos indican la existencia de las siguientes especies

Estado de oxidación	II	I	0
Especies	Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	Hg(l)

Diagrama logarítmico. Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema, partimos de las ecuaciones de los potenciales de las dos semirreacciones y tomamos como especie de referencia el catión Hg_2^{2+} en forma de $[Hg_2^{2+}]^{1/2}$. Así, hemos obtenido las siguientes ecuaciones

Línea $[Hg^{2+}]$ $$\log \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg_2^{2+}]^{1/2}} = pe - 15{,}4$$

Línea $[Hg_2^{2+}]^{1/2}$ referencia

Línea {Hg(l)} $$\log \frac{\{Hg(l)\}}{[Hg_2^{2+}]^{1/2}} = -pe + 13{,}4$$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 9.8.

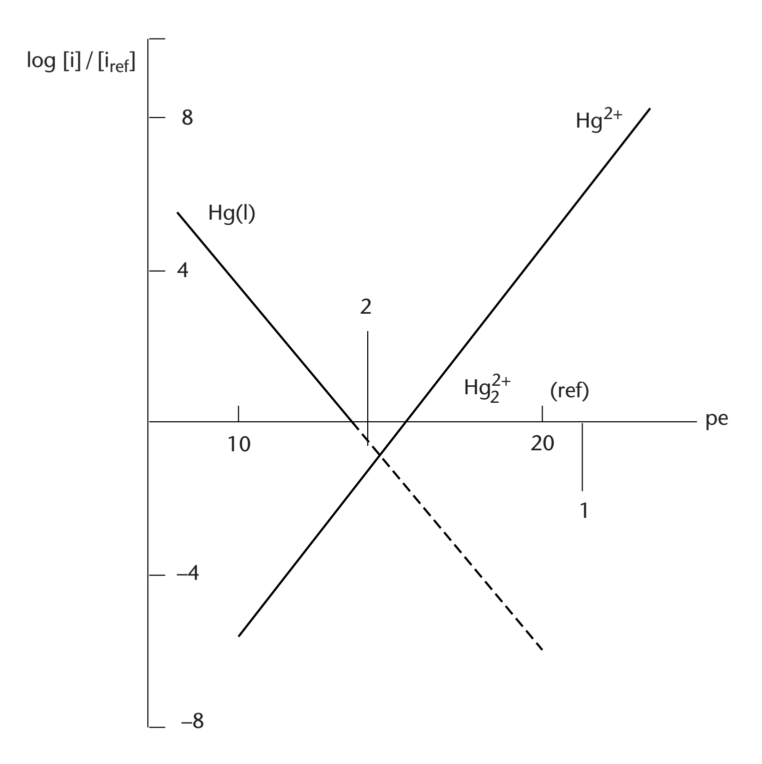


FIGURA 9.8 Diagrama logarítmico del sistema Hg en medio ácido.

EJEMPLO ■ 9.7

Tenemos una disolución que contiene 10^{-2} mol · dm^{-3} de ion Hg^{2+} a pH = 1, y la ponemos en contacto con un exceso de Hg(l). ¿Cuál será la composición de la disolución cuando se alcance el equilibrio?

Para dar respuesta a este problema, tenemos que considerar que al principio nos encontramos en las proximidades del punto 1 del diagrama, donde predomina la especie Hg^{2+}. Si ahora añadimos de Hg(l), podemos considerar que cuando se alcance el equilibrio existirá un exceso de este metal. Por ello, nos encontraremos a la izquierda del punto 2, donde predomina la especie Hg(l). En esta zona también predomina la especie de referencia Hg_2^{2+}, mientras que la ordenada de la línea Hg^{2+} nos permite decir que la concentración de esta especie tiene que ser pequeña. Esto significa que se ha producido la siguiente reacción

y $$Hg^{2+} + Hg(l) = Hg_2^{2+} \qquad (3)$$

Por otra parte, la reacción parece no estar totalmente desplazada a la derecha, ya que las líneas que representan las especies Hg^{2+} y Hg_2^{2+} no están muy alejadas entre sí. Esta situación dificulta el cálculo gráfico del pe en el equilibrio y aunque podamos hacer determinadas aproximaciones, parece más práctico en estos casos recurrir al cálculo numérico.

Para determinar las concentraciones de las especies Hg^{2+} y Hg_2^{2+}, calcularemos primeramente la constante de equilibrio de la reacción (3). Entonces, teniendo en cuenta las semirreacciones (1) y (2), podremos escribir lo siguiente

$$\log K_R = \log K_{r1} - \log K_{r2} = 15{,}4 - 13{,}4 = 2$$

y
$$K_R = \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]} = 10^2$$

Ahora bien, teniendo en cuenta que la concentración total de Hg disuelto es

$$C_{Hg} = 10^{-2} = [Hg^{2+}] + 2\ [Hg_2^{2+}]$$

y
$$[Hg^{2+}] = C_{Hg} - 2\ [Hg_2^{2+}]$$

podremos llegar a la siguiente ecuación

$$K_R = \frac{[Hg_2^{2+}]}{C_{Hg} - 2\ [Hg_2^{2+}]}$$

cuya resolución nos indica,

$$[Hg_2^{2+}] = 4{,}98 \cdot 10^{-3}$$

y
$$[Hg^{2+}] = 4 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Si ahora quisiéramos determinar el grado de desplazamiento de la reacción (3), tendríamos

$$\%\ Hg^{2+} = \frac{[Hg^{2+}]}{C_{Hg}} \times 100 = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} \times 100 = 0{,}49$$

Es decir, cuando la disolución problema haya alcanzado el equilibrio, un 0,5% del Hg de partida se encuentra aún en forma de ion Hg^{2+} mientras que un 99,5% se encuentra formando la especie Hg_2^{2+}.

9.9.4 Sistema mercurio en agua

Para estudiar el comportamiento de este sistema en un medio neutro es necesario considerar las siguientes semirreacciones

$$Hg^{2+} + 1\ e^- = \tfrac{1}{2}\ Hg_2^{2+} \qquad pe_1^0 = 15{,}4 \qquad (1)$$

$$\tfrac{1}{2}\ Hg_2^{2+} + 1\ e^- = Hg(l) \qquad pe_2^0 = 13{,}4 \qquad (2)$$

conjuntamente con las reacciones

$$Hg^{2+} + 2\ H_2O = Hg(OH)_2\ ac + 2\ H^+ \qquad \log\ {}^*ß_2 = -6 \qquad (3)$$

$$HgO(s) + H_2O = Hg(OH)_2\ ac \qquad \log\ ß_{s2} = -3{,}6 \qquad (4)$$

que representan respectivamente el proceso de hidrólisis del catión Hg^{2+} y su posterior precipitación en forma de HgO(s). En estas condiciones, combinando las reacciones (1) a (4), llegamos al siguiente conjunto de semirreacciones

$$Hg^{2+} + 1\ e^- = \tfrac{1}{2}\ Hg_2^{2+} \qquad pe_1^0 = 15{,}4 \qquad (1)$$

$$\tfrac{1}{2}\ Hg_2^{2+} + 1\ e^- = Hg(l) \qquad pe_2^0 = 13{,}4 \qquad (2)$$

$$Hg(OH)_2\ ac + 2\ H^+ + 1\ e^- = \frac{1}{2}\ Hg_2^{2+} + 2\ H_2O \qquad pe_3^0 = 21{,}4$$

$$HgO(s) + 2\ H^+ + 1\ e^- = \frac{1}{2}\ Hg_2^{2+} + H_2O \qquad pe_4^0 = 17{,}8$$

Estas semirreacciones representan el sistema redox en medio neutro, donde los estados de oxidación del sistema Hg están representados por las siguientes especies

Estado de oxidación	II	I	0
Especies	Hg^{2+} $Hg(OH)_2$ ac HgO(s)	Hg_2^{2+}	Hg(l)

Diagrama logarítmico. Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema, partimos de las expresiones de los potenciales de los distintos pares, suponemos que pH = 7 y elegimos la especie Hg_2^{2+}, en forma de $[Hg_2^{2+}]^{1/2}$, como referencia. Así, hemos llegado al siguiente conjunto de ecuaciones

línea $[Hg^{2+}]$ $\qquad \log \dfrac{[Hg^{2+}]}{[Hg_2^{2+}]} = pe - 15{,}4$

línea $[Hg(OH)_2]$ $\qquad \log \dfrac{[Hg(OH)_2\ ac]}{[Hg_2^{2+}]} = pe - 7{,}4$

línea {HgO(s)} $\qquad \log \dfrac{\{HgO(s)\}}{[Hg_2^{2+}]} = pe - 3{,}8$

línea $[Hg_2^{2+}]$ $\qquad$ referencia

línea {Hg(s)} $\qquad \log \dfrac{\{Hg(l)\}}{[Hg_2^{2+}]} = -pe + 13{,}8$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 9.9.

EJEMPLO ■ 9.8

Utilizar el sistema redox mercurio en medio neutro como modelo químico para estudiar la especiación de este metal en agua de lago. Si consideramos que un lago tiene un pH = 7 y una concentración total de mercurio del orden de 10^{-8} mol·dm^{-3}. Indicar qué especies metálicas predominarán en el agua cuando existen:

a. Condiciones reductoras, pe < 0.

b. Condiciones oxidantes, pe > 20.

a. Para determinar las especies dominantes en condiciones reductoras, tenemos que considerar que en el diagrama logarítmico nos encontramos a la izquierda del punto 1, donde predomina la especie Hg(l) y el catión Hg_2^{2+} es la especie soluble dominante. De todas formas, si nos situamos exactamente en el punto de abscisa pe = 0, y leemos la ordenada de la línea Hg(l), tendremos

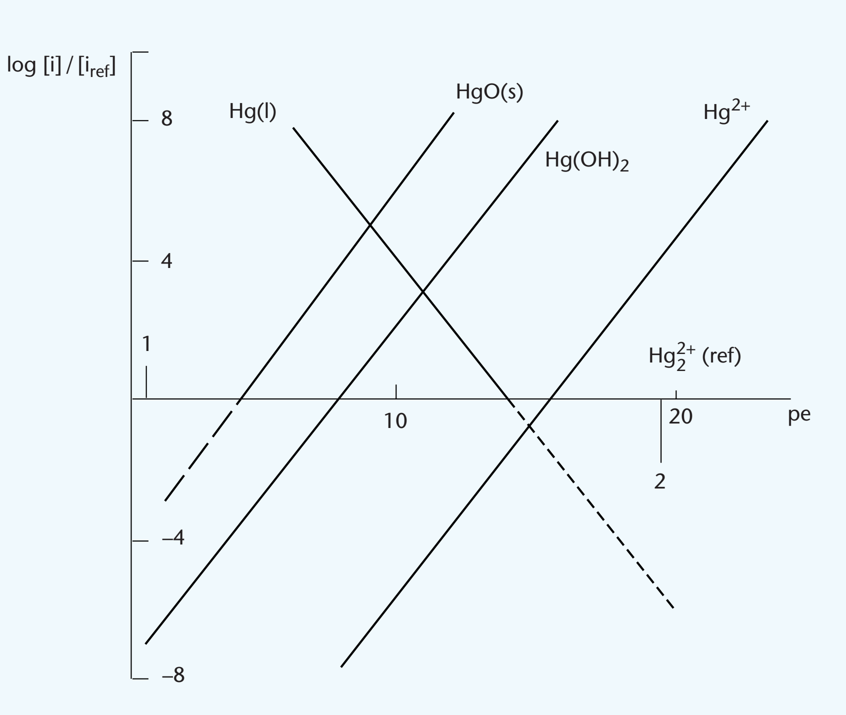


FIGURA 9.9 Diagrama logarítmico del sistema Hg en agua.

$$\log \frac{[Hg(l)]}{[Hg_2^{2+}]^{1/2}} = 13{,}4$$

y

$$[Hg_2^{2+}] = 10^{-26}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Es decir, la concentración de este ion es tan pequeña que podemos considerar que, si se dan las condiciones cinéticas adecuadas, todo el mercurio disuelto se transformará en la especie Hg(l), que es la especie dominante.

b. Si el medio es oxidante, pe > 20, nos encontraremos a la derecha del punto 2. En esta zona predomina la forma HgO(s), mientras que la especie $Hg(OH)_2$ ac es la más abundante entre todas las que permanecen en la disolución en equilibrio. Esto quiere decir que prácticamente todo el mercurio se encuentra formando el compuesto HgO(s), que lentamente se irá depositando en el fondo del lago y, con el paso del tiempo, se podrá encontrar en los propios sedimentos.

9.9.5 Sistema redox oro en medio cloruro

La bibliografía nos indica que para estudiar el comportamiento del sistema redox del oro en presencia de una determinada cantidad de ion Cl^- es necesario tener en cuenta las siguientes semirreacciones

$$AuCl_4^- + 3\ e^- = Au(s) + 4\ Cl^- \qquad pe_1^0 = 16{,}6 \qquad (1)$$

$$AuCl_2^- + 1\ e^- = Au(s) + 2\ Cl^- \qquad pe_2^0 = 19{,}5 \qquad (2)$$

$$\frac{1}{2}\,Au_2O_3(s) + 3\,H^+ + 3\,e^- = Au(s) + \frac{3}{2}\,H_2O \qquad pe_3^0 = 23 \qquad (3)$$

que nos indican, que en este sistema existen las siguientes especies

Estado de oxidación	III	I	0
Especies	$AuCl_4^-$ $Au_2O_3(s)$	$AuCl_2^-$	Au(s)

Diagrama logarítmico. Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema, vamos a suponer que trabajamos en una disolución que tenga una composición parecida al agua del mar. Es decir, tenemos que pensar en una disolución saturada de $O_2(g)$, ($p_{O_2(g)} = 0{,}2$ atm) que tiene un pH aproximadamente igual a 8,2 y una concentración de ion Cl^- de 0,55 $mol \cdot dm^{-3}$. En estas condiciones, si elegimos el ion $AuCl_2^-$ como especie de referencia, podemos escribir las siguientes ecuaciones

línea $\{Au_2O_3(s)\}^{1/2}$ $\qquad \log \dfrac{\{Au_2O_3(s)\}^{1/2}}{[AuCl_2^-]} = 2\,pe - 28$

línea $[AuCl_4^-]$ $\qquad \log \dfrac{[AuCl_4^-]}{[AuCl_2^-]} = 2\,pe - 30{,}8$

línea $[AuCl_2^-]$ $\qquad$ referencia

línea $\{Au(s)\}$ $\qquad \log \dfrac{\{Au(s)\}}{[AuCl_2^-]} = -\,pe + 20$

El diagrama completo se muestra en la Fig. 9.10.

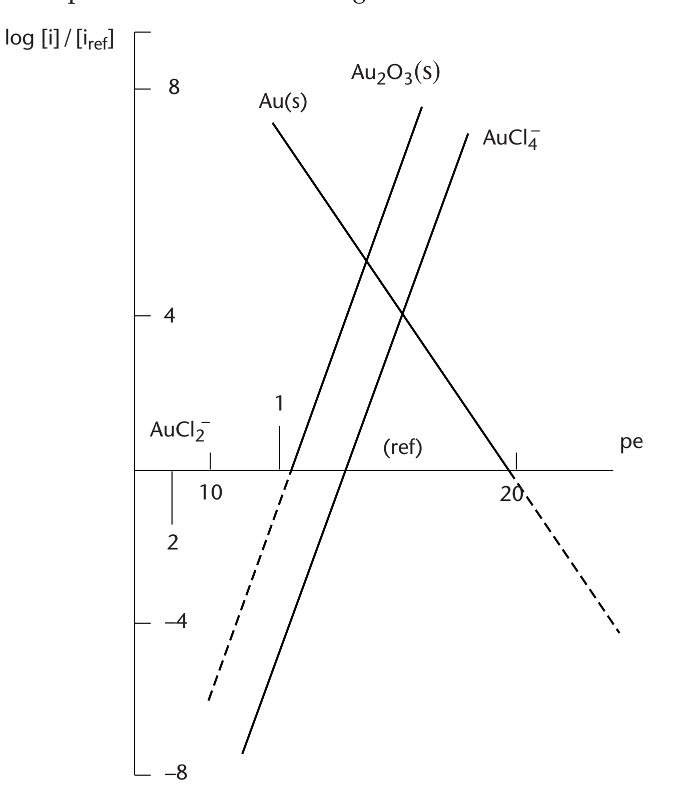


FIGURA 9.10 Diagrama logarítmico del sistema Au en medio cloruro.

EJEMPLO ■ 9.9

Consideremos una disolución cuyas características físico-químicas sean parecidas a las del agua de mar, en la que existe trazas de oro. Sabemos que la concentración media de Au en el mar es de 10^{-8} mol · dm^{-3}.

a. Si el potencial redox de agua del mar está controlado por el equilibrio H_2O-H^+-$O_2(g)$, determinar su valor e indicar cuál de las especies que contiene oro predomina en el medio.

b. Se sumerge una moneda de oro en agua de mar durante un tiempo suficientemente largo para pensar que ha llegado a un equilibrio con el medio. ¿Se disolverá la moneda o permanecerá intacta a lo largo del tiempo?

c. Últimamente, existe una teoría que postula que agua de mar contiene una cantidad de H_2O_2 del orden 10^{-11} mol · dm^{-3} y que su potencial está controlado por el siguiente par redox

$$O_2(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2O_2 \qquad pe^o = 11{,}5$$

En estas condiciones, ¿cuál sería la especie dominante en la disolución de agua de mar y cómo se comportaría la moneda de oro en este nuevo ambiente?

a. Consideramos primeramente que el potencial redox del agua de mar viene determinado por la presencia de las especies H_2O, H^+ y $O_2(g)$, que se mantienen en equilibrio. Entonces podremos decir que en la disolución de agua de mar existe el siguiente par redox

$$O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O \qquad pe^0 = 20{,}6$$

y el potencial podrá expresarse de la siguiente forma

$$4\,pe = 4\,pe^0 + \frac{P_{O_2(g)}[H^+]^4}{\{H_2O\}^2}$$

Si ahora aplicamos los datos del problema, tendremos

$$pe = 20{,}6 + \frac{1}{4}\log\,0{,}2\,(10^{-8{,}2})^4 = 12{,}4$$

Nos encontramos en el punto 1 del diagrama de la Fig. 9.10, donde se ve claramente que en la disolución predomina la especie Au(s) aunque la especie $AuCl_2^-$ es predominante en la disolución. Por tanto, si en el equilibrio predomina la especie Au(s), podemos decir que la moneda no se puede disolver de forma total.

b. Para estimar la disolución parcial de la moneda tendremos en cuenta el diagrama logarítmico, que nos indica que si pe = 12,4,

$$\log\frac{\{Au(s)\}}{[AuCl_2^-]} = 7$$

y $$[AuCl_2^-] = 4 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Ahora bien, como el valor de $[AuCl_2^-]$ es superior al valor ambiental (10^{-8} mol · dm^{-3}), podemos suponer que la diferencia en la cantidad de oro di-

suelto se debe al proceso de disolución parcial de la superficie de la moneda, que tiene lugar a través de la formación de la especie $AuCl_2^-$.

c. Si el potencial del agua de mar estuviese controlado por el par H_2O_2-$O_2(g)$, podríamos escribir las siguientes expresiones

$$O_2(g) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2O_2$$

y

$$2\ pe = 23 + \log \frac{p_{O_2(g)}[H^+]^2}{[H_2O_2]}$$

$$pe = 11{,}5 + \frac{1}{2} \log \frac{0{,}2(10^{-8{,}2})^2}{10^{-11}} = 8{,}5$$

Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde predomina la especie Au(s), mientras que la única especie disuelta es el ion $AuCl_2^-$. Esto nos indica que la moneda debe permanecer en equilibrio con la disolución y, por ello, no podrá disolverse de forma total. Ahora bien, si volvemos al diagrama, veremos que cuando pe = 8,5,

$$\log \frac{\{Au(s)\}}{[AuCl_2^-]} = 11$$

y

$$[AuCl_2^-] = 10^{-11}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Este valor es mucho menor que la concentración de oro ambiental propuesto, lo que nos hace suponer que debe haber pasado muy poco oro de la moneda a la disolución. Por ello, podemos considerar que si las condiciones termodinámicas son las descritas, el proceso de disolución será prácticamente inexistente y la moneda de oro permanecerá intacta.

9.9.6 Eliminación de cianuros en agua

Un ejemplo típico de la aplicación de las reacciones redox en procesos industriales es la eliminación de ion cianuro de todo tipo de aguas. Como sabemos, el ion CN^- es una especie altamente tóxica y, por ello, las normas ambientales no permiten más de 0,1 mg/L en aguas industriales y municipales.

La eliminación del ion CN^- de un agua procedente de la industria es un proceso rutinario, ya que generalmente se sigue un primer paso de oxidación con hipoclorito de sodio en medio básico, que da lugar a ion cianato (CNO^-), una especie muy poco tóxica. En un paso ulterior, esta disolución de ion CNO^-, se vuelve a tratar con ClO^- o con $Cl_2(g)$, para producir ion HCO_3^- y $N_2(g)$. Es decir, una vez finalizado el proceso de tratamiento con los distintos oxidantes, la disolución resultante sólo contendrá especies que no son tóxicas.

EJEMPLO ■ 9.10

En un proceso de eliminación de ion CN^-, que tiene lugar a pH = 12, se utilizan los siguientes oxidantes
a. Hipoclorito de sodio, NaClO
b. Cloro gaseoso, $Cl_2(g)$

Utilizar los diagramas logarítmicos para mostrar que la oxidación de ion CN^- a ion CNO^-, con ambos reactivos, está favorecida termodinámicamente.

a. *Oxidación con ion* ClO^-. Para estudiar este proceso de oxidación, tenemos que partir de los siguientes pares redox

$$CNO^- + H_2O + 2\ e^- = CN^- + 2\ OH^- \qquad pe_1^0 = -16{,}4 \qquad (1)$$

$$ClO^- + H_2O + 2\ e^- = Cl^- + 2\ OH^- \qquad pe_2^0 = 15{,}08 \qquad (2)$$

Diagrama logarítmico. Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema tendremos en cuenta las siguientes expresiones.

Par CNO^--CN^-. Si tenemos en cuenta la semirreacción (1), el potencial del par podrá expresarse de la siguiente forma

$$2\ pe = 2\ pe_1^0 + \log \frac{[CNO^-]}{[CN^-][OH^-]^2}$$

y

$$2\ pe = -32{,}8 - 2\ \log\ [OH^-] + \log \frac{[CNO^-]}{[CN^-]}$$

Y, como pH = 12, tendremos,

$$\log \frac{[CNO^-]}{[CN^-]} = 2\ pe + 28{,}8$$

Si ahora tomamos como referencia el ion CNO^-, podremos escribir las siguientes ecuaciones

línea $[CNO^-]$ referencia

línea $[CN^-]$ $\log \frac{[CN^-]}{[CNO^-]} = -2\ pe - 28{,}8$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 9.11a.

Par ClO^--Cl^-. Si partimos de la semirreacción (2), el potencial podrá expresarse de la siguiente forma

$$2\ pe = 2\ pe_2^0 + \log \frac{[ClO^-]}{[Cl^-][OH^-]^2}$$

y

$$2\ pe = 2\ pe_2^0 - 2\ \log\ [OH^-] + \log \frac{[ClO^-]}{[Cl^-]}$$

Y, como pH = 12, tendremos,

$$\log \frac{[ClO^-]}{[Cl^-]} = 2\ pe - 34{,}16$$

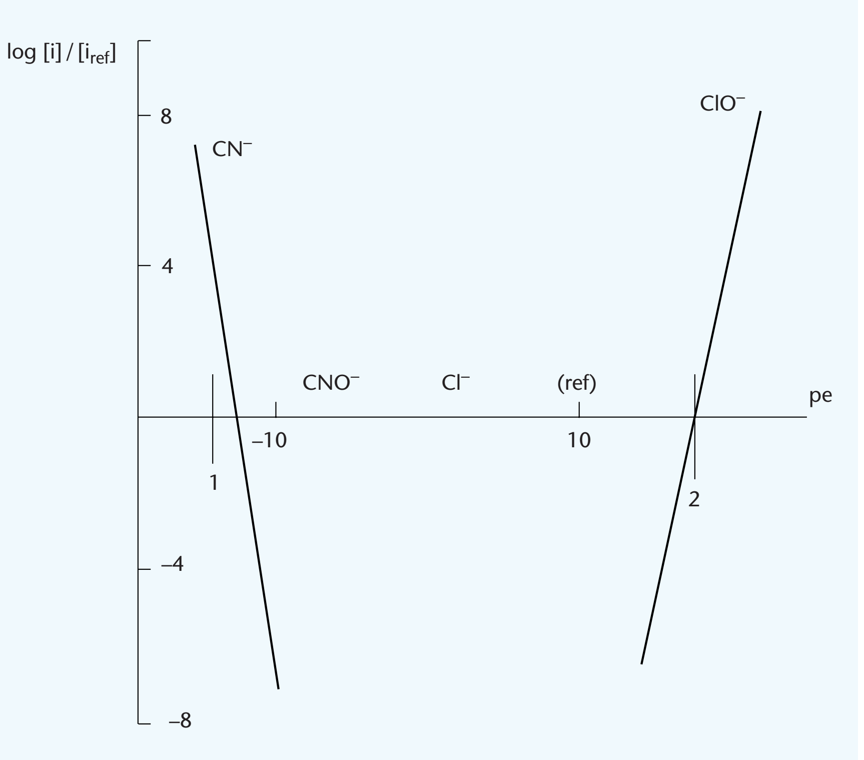


FIGURA 9.11a Diagrama logarítmico de los pares CNO^--CN^- y ClO^--Cl^-.

Si ahora tomamos como referencia el ion Cl^-, podemos utilizar directamente esta ecuación en la construcción de las líneas del par ClO^-/Cl^- del diagrama de la Fig. 9.11a.

Una vez construido el diagrama logarítmico, vemos que el ion CN^- predomina en una zona de valores negativos del pe, mientras que la forma CNO^-, empieza a ser predominante a valores de pe > – 10. Ahora bien, si partimos de una disolución que contiene ion CN^-, nos encontraremos sobre el punto 1 y, cuando añadimos un ligero exceso de ion ClO^- y esperamos hasta que se alcance el equilibrio, nos movemos a las proximidades del punto 2, en una zona de potencial donde la línea CN^- ha desaparecido por el reducido valor de su ordenada. Esto nos indica que el proceso de oxidación ha tenido lugar de forma completa. Ahora bien, si además consideramos que en esta zona de pe predominan las especies CNO^- y Cl^-, podremos decir que la oxidación del ion CN^- se ha producido mediante la siguiente reacción

$$CN^- + ClO^- = CNO^- + Cl^-$$

que se encuentra totalmente desplazada a la derecha.

b. *Oxidación con* $Cl_2(g)$. Para estudiar la oxidación de ion CN^- con cloro gaseoso, tenemos que considerar los siguientes pares redox

$$CNO^- + H_2O + 2\ e^- = CN^- + 2\ OH^- \qquad pe_1^0 = -16{,}4 \qquad (1)$$

$$\frac{1}{2}\ Cl_2(g) + 1\ e^- = Cl^- \qquad pe_2^0 = 20{,}6$$

Diagrama logarítmico. Para construir el diagrama logarítmico de este sistema sólo necesitamos incluir las líneas que corresponden al par Cl_2(g)-Cl^-. Así, partimos de la expresión del potencial, que nos indica

$$pe = 20{,}6 + \log \frac{p_{Cl_2(g)}^{1/2}}{[Cl^-]}$$

y elegimos el anión Cl^- como especie de referencia. Entonces, tendremos

$$\log \frac{p_{Cl_2(g)}^{1/2}}{[Cl^-]} = pe - 20{,}6$$

Esta ecuación nos ha permitido obtener el diagrama del par que ha sido representado en la Fig. 9.11b.

Si ahora examinamos el proceso de eliminación de cianuros a través del diagrama, podemos ver que al principio nos encontramos en las proximidades del punto 1, donde predomina la especie CN^-. Cuando burbujeamos un ligero exceso de Cl_2(s) sobre la disolución problema, nos habremos trasladado hacia la zona del punto 2. En esta zona la concentración de ion CN^- es tan pequeña que se puede considerar despreciable, mientras que predominan las especies CNO^- y Cl^-. Esto quiere decir que se ha producido el proceso de transformación de ion CN^- en CNO^- mediante la siguiente reacción

$$CN^- + Cl_2(g) + 2\ OH^- = CNO^- + 2\ Cl^- + H_2O$$

que estará totalmente desplazada a la derecha.

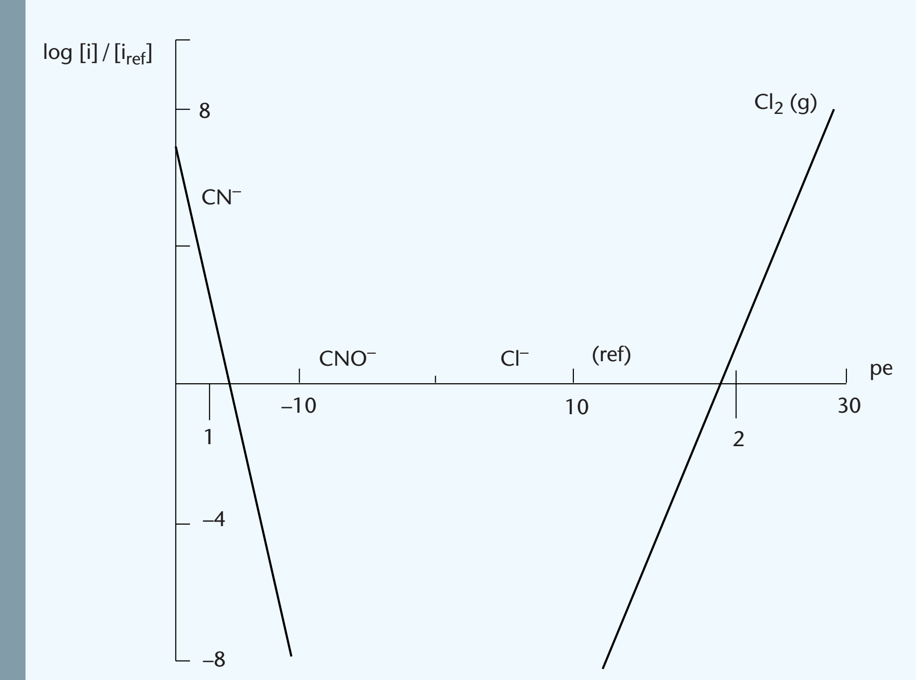


FIGURA 9.11b Diagrama logarítmico de los pares CNO^--CN^- y Cl_2(g)-Cl^-.

9.9.7 Electrodeposición de metales en medio básico

En algunos procesos de fabricación de conectores eléctricos se preparan ciertas piezas metálicas mediante procesos electroquímicos de deposición de metales. Así, en un proceso utilizado por la mayoría de las industrias de este ramo, se parte de una barra de aluminio y sobre ella se deposita zinc electrolíticamente empleando una disolución de este metal en medio básico. En un proceso posterior, estas barras zincadas, se someten a un proceso de electrólisis en una disolución que contiene Sn(IV) en medio básico y, finalmente, sobre estas barras se deposita cobre y plata. Una vez realizados todos estos depósitos metálicos, la pieza de Al que teníamos al principio está ya en condiciones de ser utilizada industrialmente.

EJEMPLO ■ 9.11

Estudiar los procesos de electrodeposición de Zn(s) y Sn(s), teniendo en cuenta los *potenciales redox* de los pares Al(III)-Al(s), Zn(II)-Zn(s) y Sn(II)-Sn(s) a pH ≈ 12.

a. *Electrodeposición de Zn(s)*. Para estudiar este proceso tenemos que pensar que la disolución problema es una disolución de ion $Zn(NO_3)_2$ a pH = 12, en la que hemos colocado una barra de Al(s), que actúa como cátodo. En estas condiciones, podremos decir que en nuestra solución problema, existirán los siguientes pares redox

$$Al(OH)_3(s) + 3\ e^- = Al(s) + 3\ OH^- \qquad pe_1^0 = -39{,}8$$
$$Zn(OH)_4^{2-} + 2\ e^- = Zn(s) + 4\ OH^- \qquad pe_2^0 = -20{,}6$$

Diagrama logarítmico. Para obtener el diagrama logarítmico de estos pares redox, hemos elegido las especies $Al(OH)_3$(s) y $Zn(OH)_4^{2-}$, como referencia y utilizando las ecuaciones de los potenciales distintos pares a pH = 12, llegamos a las siguientes expresiones

Par $Al(OH)_3(s)/Al(s)$

línea $\{Al(OH)_3(s)\}$ referencia

línea {Al(s)} $$\log \frac{\{Al(s)\}}{\{Al(OH)_3(s)\}} = -3\ pe - 113{,}5$$

Par $Zn(OH)_4^{2-}/Zn(s)$

línea $[Zn(OH)_4^{2-}]$ referencia

línea {Zn(s)} $$\log \frac{\{Zn(s)\}}{[Zn(OH)_4^{2-}]} = -2\ pe - 33{,}2$$

que nos han permitido construir el diagrama de la Fig. 9.12a.

En este diagrama podemos ver que, al principio, cuando hemos introducido la barra de Al(s) en la disolución de zinc, nos encontramos a la izquierda del punto 1, donde predominan las especies Al(s) y $Zn(OH)_4^{2-}$. Cuando finaliza la electrólisis, el Zn(s) se ha depositado nos encontraremos en una zona a la derecha del punto 2, donde predominan las espe-

cies Zn(s) y $Al(OH)_3(s)$. Esto quiere decir que al pasar de la zona del punto 1 al punto 2, se ha producido la siguiente reacción

$$2\ Al(s) + 3\ Zn(OH)_4^{2-} = 3\ Zn(s) + 2\ Al(OH)_3(s) + 6\ OH^-$$

Es decir, cuando se acabe la electrólisis, la barra de Al(s) se habrá oxidado a la forma sólida $Al(OH)_3(s)$, tal vez en forma de $Al_2O_3(s)$, y sobre ella se ha-

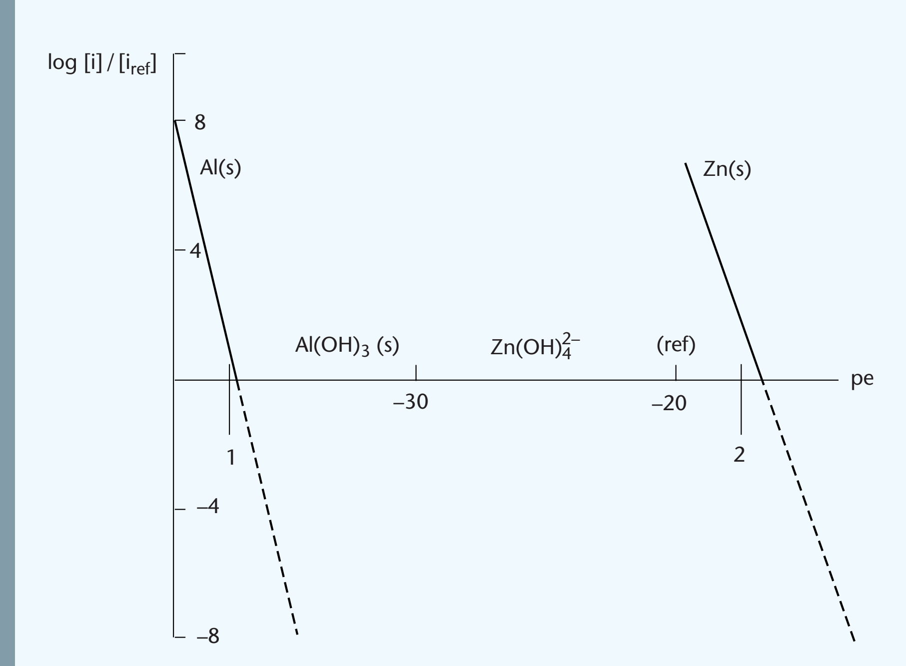


FIGURA 9.12a Diagrama logarítmico de los sistemas Zn y Al en medio básico.

brá depositado la una capa de zinc metálico. De esta forma, el aluminio se encuentra en estado de valencia III y no puede oxidarse ulteriormente.

b. *Electrodeposición de* Sn(s). Para depositar Sn(s), se limpia y se prepara la pieza de Al(s) zincado y se sumerge en una disolución de Sn(IV) a pH = 12. En estas condiciones, podemos pensar que en la disolución problema existirán los siguientes pares redox

$$Sn(OH)_3^- + 2\ e^- = Sn(s) + 3\ OH^- \qquad pe_1^0 = -13{,}4$$
$$Sn(OH)_6^{2-} + 2\ e^- = Sn(OH)_3^- + 3\ OH^- \qquad pe_2^0 = -16{,}3$$
$$Zn(OH)_4^{2-} + 2\ e^- = Zn(s) + 4\ OH^- \qquad pe_3^0 = -20{,}6$$

Diagrama logarítmico. Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema, consideramos la especie $Sn(OH)_6^{2-}$ como referencia y aplicamos las ecuaciones de los potenciales de los distintos pares cuando pH = 12. En estas condiciones, hemos obtenido las siguientes expresiones

línea $[Sn(OH)_6^{2-}]$ referencia

línea $[Sn(OH)_3^-]$ $\log \dfrac{[Sn(OH)_3^-]}{[Sn(OH)_6^{2-}]} = -2\ pe - 26{,}6$

línea {Sn(s)} $$\log \frac{\{Sn(s)\}}{[Sn(OH)_6^{2-}]} = -4\ pe - 47{,}4$$

que han sido representadas, conjuntamente con las líneas del sistema zinc, en la Fig. 9.12b.

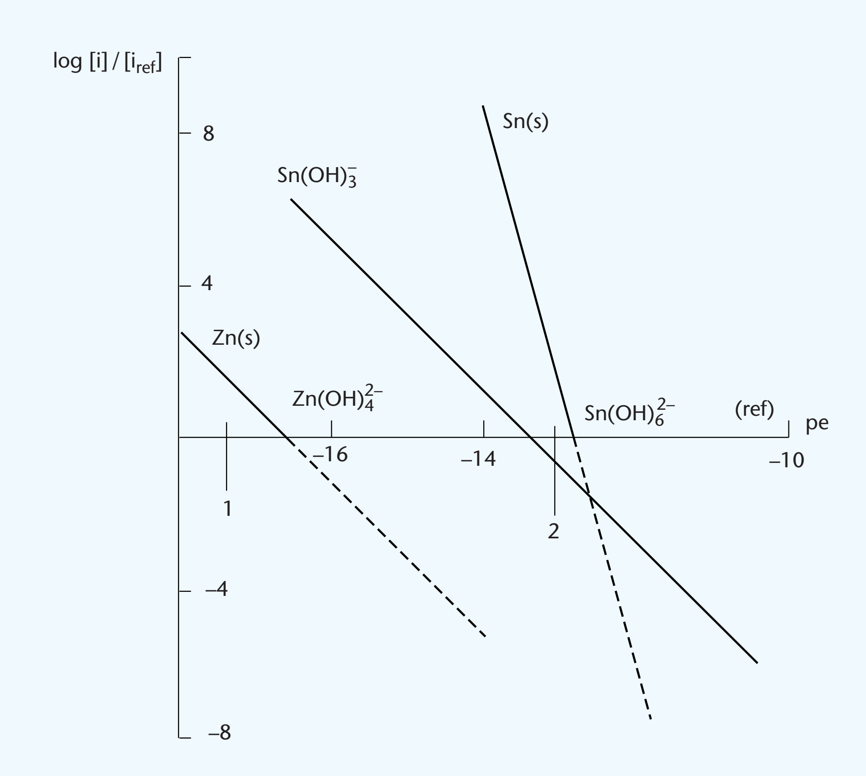


FIGURA 9.12b Diagrama logarítmico de los sistemas Sn y Zn en medio básico.

Para estudiar el proceso de electrodeposición de Sn(s), tenemos que considerar que la pieza de Al(s) zincado se comporta químicamente como una barra de Zn(s). En estas condiciones, al principio nos encontramos a la izquierda del punto 1, donde predominan las especies Zn(s) y $Zn(OH)_4^{2-}$. Cuando finaliza la electrólisis y se ha depositado Sn(s), nos habremos trasladado a la zona del punto 2. En esta zona predomina la especie Sn(s), mientras que en disolución coexisten las especies $Sn(OH)_3^-$ y $Sn(OH)_6^{2-}$. Ahora bien, como la ordenada de la línea Sn(s) es muy superior a la de las líneas que representan las especies disueltas, podremos decir que, cuando se haya alcanzado el equilibrio, es decir, cuando finaliza el proceso de electrólisis, se habrá producido la siguiente reacción

$$2\ Zn(s) + Sn(OH)_6^{2-} + 2\ OH^- = Sn(s) + 2\ Zn(OH)_4^{2-}$$

que ha tenido lugar de forma completa.

9.9.8 Sistema redox azufre

Para estudiar de una forma simplificada el comportamiento redox de este sistema, podemos considerar el siguiente conjunto de semirreacciones

$$SO_4^{2-} + 8\ H^+ + 6\ e^- = S(s) + 4\ H_2O \qquad pe_1^0 = 6{,}1 \qquad (1)$$

$$S(s) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2S \qquad pe_3^0 = 2{,}4 \qquad (2)$$

Ahora bien, las especies que forman estos pares redox pueden participar además en las siguientes reacciones

$$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+ \qquad \log K_{a1} = -2 \qquad (3)$$

$$H_2S = HS^- + H^+ \qquad \log K_{a1} = -7 \qquad (4)$$

$$HS^- = S^{2-} + H^+ \qquad \log K_{a2} = -13 \qquad (5)$$

que nos indica que en este sistema existirán las siguientes especies

Estados de oxidación	VI	0	- II
Especies	HSO_4^-	S(s)	H_2S
	SO_4^{2-}		HS^-
			S^{2-}

aunque el predominio en cada estado de valencia dependerá de la acidez del medio.

EJEMPLO ■ 9.12

Obtener el diagrama logarítmico del sistema azufre a pH = 10. Indicar si en la reducción de ion SO_4^{2-} a HS^- a pH = 10, puede producirse la formación de S(s).

Diagrama logarítmico. Para obtener el diagrama logarítmico de este sistema, tenemos que pensar que los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones (3) a (5) nos indican que los valores de pK_{a1} de los ácidos HSO_4^- y H_2S, son siempre menores de 10. Por ello, existirán las siguientes especies en los distintos estados de oxidación

Estados de oxidación	VI	0	- II
Especies	SO_4^{2-}	S(s)	HS^-

En estas condiciones, si ahora elegimos como especie de referencia el compuesto S(s) y tenemos en cuenta las ecs. (1) y (5), podremos escribir las siguientes semirreacciones

$$SO_4^{2-} + 8\ H^+ + 6\ e^- = S(s) + 4\ H_2O \qquad pe_1^0 = 6{,}1$$

$$S(s) + H^+ + 2\ e^- = HS^- \qquad pe_3^0 = -1{,}1$$

Finalmente, si consideramos la ecuación del potencial de cada uno de estos pares llegamos a las siguientes ecuaciones

línea $[SO_4^{2-}]$ $\qquad \log \dfrac{[SO_4^{2-}]}{\{S(s)\}} = 6pe + 43{,}4$

línea {S(s)} $\qquad$ referencia

línea $[HS^-]$ $\qquad \log \dfrac{[HS^-]}{\{S(s)\}} = -2pe - 12{,}2$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 9.13a.

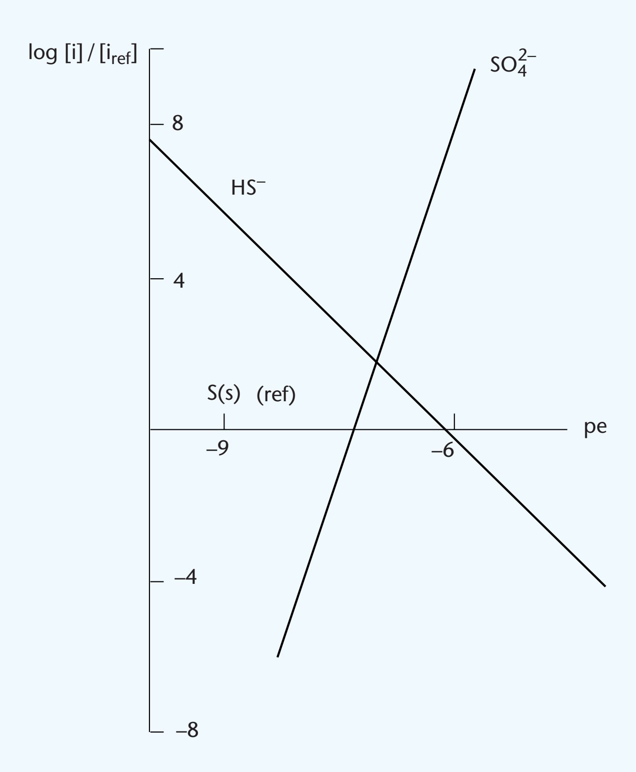


FIGURA 9.13a Diagrama logarítmico del sistema azufre a pH = 10.

Este diagrama nos indica que el ion SO_4^{2-} es dominante a partir de valores de pe > –6 y que su reducción a la forma HS^- sólo se produce en zonas de potencial mucho más negativo, pe < –10, es decir, necesitamos utilizar un reductor de cierta fuerza para poder llegar a la zona de predominio de la especie HS^-. Por otra parte, se observa en el diagrama que la línea S(s) se encuentra siempre por debajo de las líneas que representan las especies SO_4^{2-} y HS^-. Esto nos indica que esta especie nunca predominará en las condiciones de trabajo elegidas y, por consiguiente, podemos decir que en el proceso de reducción de SO_4^{2-} a SH^- no se formará el compuesto S(s).

EJEMPLO ■ 9.13

Si en el ejemplo anterior consideramos que la concentración total de S disuelto es 10^{-2} mol·dm^{-3} y pH = 4. Indicar si se formará el compuesto S(s).

Diagrama logarítmico. Para obtener el diagrama logarítmico en las condiciones propuestas, tenemos que pensar en los valores de pK_a de los ácidos HSO_4^- y H_2S, que nos indican que cuando pH = 4 existirán las siguientes especies

Estados de oxidación	VI	0	- II
Especies	SO_4^{2-}	S(s)	H_2S
			HS^-

Si volvemos a elegir el compuesto S(s) como referencia, mediante las ecs. (1) a (5) podemos obtener las siguientes semirreacciones

$$SO_4^{2-} + 8\ H^+ + 6\ e^- = S(s) + 4\ H_2O \qquad pe_1^0 = 6{,}1$$

$$S(s) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2S \qquad pe_3^0 = 2{,}4$$

$$S(s) + H^+ + 2\ e^- = HS^- \qquad pe_4^0 = -1{,}1$$

Finalmente, a partir de las expresiones de los potenciales de los distintos pares a pH = 4, podremos obtener las siguientes ecuaciones

línea $[SO_4^{2-}]$ $\qquad \log \dfrac{[SO_4^{2-}]}{\{S(s)\}} = 6\ pe - 4{,}3$

línea {S(s)} $\qquad$ referencia

línea $[H_2S]$ $\qquad \log \dfrac{[H_2S]}{\{S(s)\}} = -2\ pe - 3{,}2$

línea $[HS^-]$ $\qquad \log \dfrac{[HS^-]}{\{S(s)\}} = -2\ pe - 6{,}2$

que han sido representadas en el diagrama de la Fig. 9.13b.

Este diagrama nos indica que el ion SO_4^{2-} predomina a partir de valores de $pe > 1$ y su reducción completa, que en este caso es en la forma H_2S, se produce cuando $pe < -3$. Es decir, no se necesita un reductor demasiado fuerte para que se produzca la transformación de ion SO_4^{2-} a H_2S en medio débilmente ácido.

Sin embargo, en el diagrama se observa que en el intervalo $-0{,}6 \leq pe \leq 0{,}4$ existe un pequeño espacio donde predomina la forma S(s). Esta zona del diagrama queda limitada de la siguiente forma.

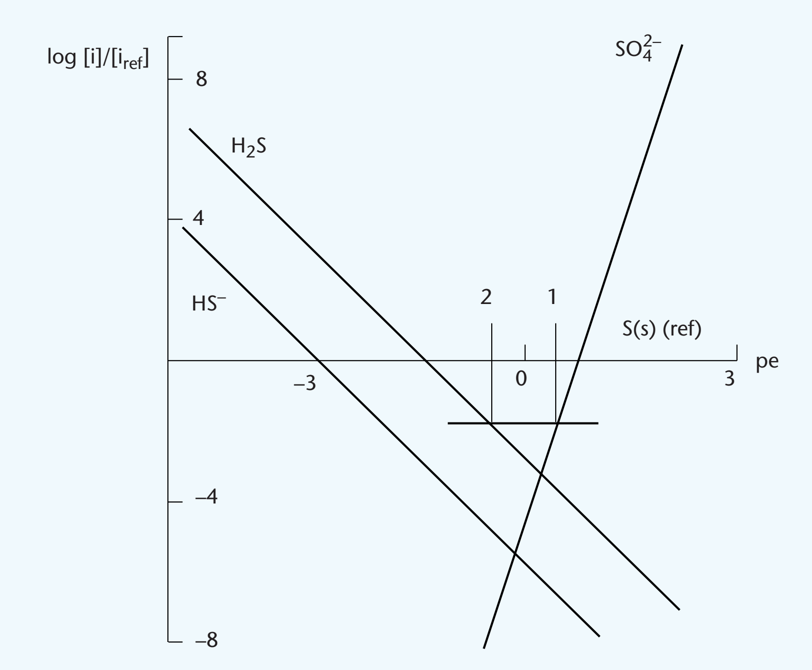


FIGURA 9.13b Diagrama logarítmico del sistema azufre a pH = 4.

Límite superior de pe. Si partimos de la idea de que la especie S(s) no se formará cuando todo el azufre esté disuelto, podemos aplicar la ecuación del balance de masas del átomo de S. Entonces, tendremos

$$[S]_{tot,\,dis} = 10^{-2} = [SO_4^{2-}]$$

Nos encontramos en el punto 1 del diagrama, donde se cumple que

$$pe = 0{,}4 \qquad \log \frac{[SO_4^{2-}]}{\{S(s)\}} = -2$$

y como {S(s)} = 1, tendremos

$$\log [SO_4^{2-}] = -2 \qquad y \qquad [SO_4^{2-}] = 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$$

Límite inferior. Si volvemos a la idea de que el S(s) no aparecerá cuando todos los átomos de S se encuentren en la disolución, tendremos que pensar que se debe cumplir lo siguiente

$$[H_2S] = 10^{-2} = [S]_{tot,\,dis}$$

Nos encontramos en el punto 2 del diagrama, donde se cumple que

$$pe = -0{,}6 \qquad y \qquad \log \frac{[H_2S]}{\{S(s)\}} = -2$$

y como {S(s)} = 1, tendremos, $[H_2S] = 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$. Esto quiere decir que en los puntos extremos todo el azufre en disolución se mantiene disuelto. Ahora bien, si nos situamos dentro del intervalo de pe que estamos considerando veremos que

$$[H_2S] + [SO_4^{2-}] < [S]_{tot}$$

Esto quiere decir que una parte del azufre estará formando las especies SO_4^{2-} y H_2S y el resto, como S(s). Es decir, la formación de S(s) está favorecida termodinámicas en el intervalo de pe definido. Por ello, llevar a cabo la reducción de ion SO_4^{2-} a H_2S a pH = 4, debe tenerse un estricto control del potencial de equilibrio.

9.9.9 Sistema redox nitrógeno en medio básico

La bibliografía nos indica que el comportamiento de este sistema redox en medio básico puede explicarse mediante el siguiente conjunto de semirreacciones

$$NO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- = \tfrac{1}{2}\ N_2(g) + 3\ H_2O \qquad pe_1^0 = 21 \qquad (1)$$

$$NO_3^- + 2\ H^+ + 2\ e^- = NO_2^- + H_2O \qquad pe_2^0 = 14{,}1 \qquad (2)$$

$$NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ e^- = NH_4^+ + 3\ H_2O \qquad pe_3^0 = 15 \qquad (3)$$

que nos indican la existencia de las siguientes especies

Estados de oxidación	V	III	0	–IV
Especies	NO_3^-	NO_2^-	$N_2(g)$	NH_4^+

EJEMPLO ■ 9.14

Preparamos una disolución de composición muy parecida a la del agua de mar. Es decir, una disolución de pH = 8,2, saturada de $O_2(g)$ ($p_{O_2(g)}$ = 0,2 atm), en medio cloruro 0,55 mol · dm^{-3}, cuyo potencial estuviera controlado por el equilibrio entre las especies H_2O-H^+-$O_2(g)$. En una primera aproximación consideramos que las propiedades de esta disolución pueden informarnos sobre el comportamiento del agua de mar.

a. Determinar cuál de las especies que contiene nitrógeno predomina en el agua de mar.

b. Si consideramos que el potencial del agua de mar está controlado por el siguiente par redox

$$O_2(g) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2O_2 \qquad pe^o = 11,5$$

y suponemos que $[H_2O_2] = 10^{-11}$ mol · dm^{-3}, ¿qué especie nitrogenada predominaría?

Diagrama logarítmico. Para resolver este problema, tenemos que construir primeramente el diagrama logarítmico del sistema del nitrógeno. Para ello, si tomamos como especie de referencia el compuesto $N_2(g)$, en forma de $[N_2(g)]^{1/2}$, a partir de las ecs. (1) a (3) podremos escribir las siguientes semirreacciones

$$NO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- = \frac{1}{2}\ N_2(g) + 3\ H_2O \qquad pe_1^0 = 21$$

$$NO_2^- + 4\ H^+ + 3\ e^- = \frac{1}{2}\ N_2(g) + 2\ H_2O \qquad pe_2^0 = 25,6$$

$$\frac{1}{2}\ N_2(g) + 4\ H^+ + 3\ e^- = NH_4^+ \qquad pe_4^0 = 5$$

Aplicando ahora las ecuaciones del potencial de los distintos pares, llegaremos fácilmente al siguiente conjunto de expresiones

línea $[NO_3^-]$ $\qquad \log \dfrac{[NO_3^-]}{[N_2(g)]^{1/2}} = 5\ pe - 55,8$

línea $[NO_2^-]$ $\qquad \log \dfrac{[NO_2^-]}{[N_2(g)]^{1/2}} = 3\ pe - 44$

línea $[N_2(g)]^{1/2}$ $\qquad$ referencia

línea $[NH_4^+]$ $\qquad \log \dfrac{[NH_4^+]}{[N_2(g)]^{1/2}} = -3\ pe - 17,2$

El diagrama logarítmico correspondiente se muestra en la Fig. 9.14.

a. Si ahora pensamos que el potencial de la disolución problema está controlado por el equilibrio entre las especies $O_2(g)$, H^+ y H_2O, existirá el siguiente par redox

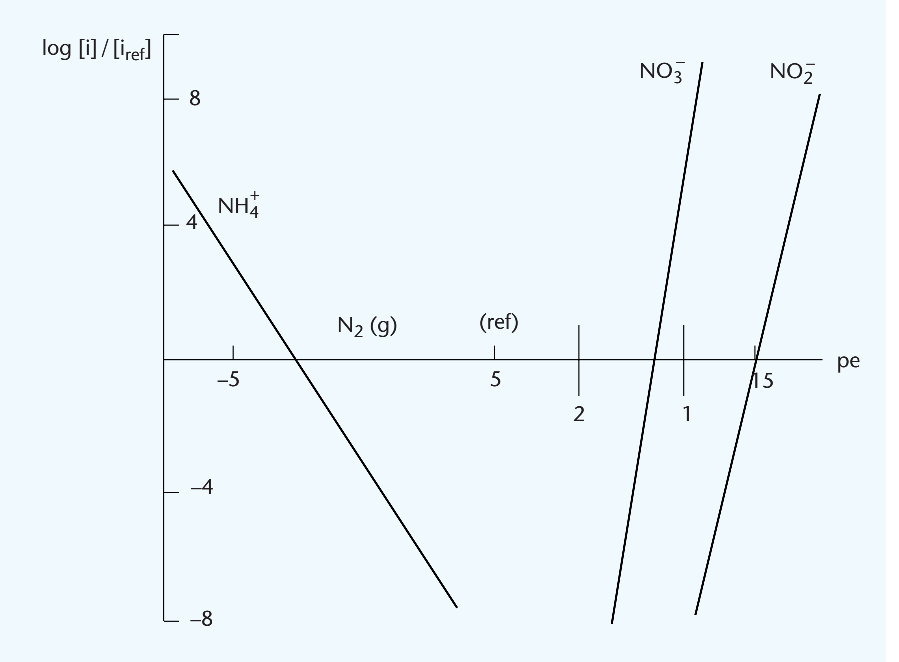


FIGURA 9.14 Diagrama logarítmico del sistema nitrógeno a pH = 8,2.

$$O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O \qquad pe^0 = 20{,}6$$

En estas condiciones, el potencial en el equilibrio vendrá dado por la siguiente expresión

$$pe = 20{,}6 + \frac{1}{4}\log 0{,}2(10^{-8,2})^4 = 12{,}4$$

Nos encontramos en el punto 1 del diagrama, que nos indica que la especie predominante es el ion NO_3^-. La concentración de $N_2(g)$ disuelto en esta condiciones es del orden de 10^{-6} mol · dm^{-3} y las demás especies se pueden considerar despreciables.

b. Si el potencial del agua de mar estuviese controlado por el equilibrio entre las especies $O_2(g)$, H^+ y H_2O_2, el potencial podría expresarse de la siguiente forma

$$2\ pe = 23 + \log \frac{p_{O_2(g)}[H^+]^2}{[H_2O_2]}$$

y

$$pe = 11{,}5 + \frac{1}{2}\log \frac{0{,}2(10^{-8,2})^2}{10^{-11}} = 8{,}5$$

Es decir, nos encontraríamos en el punto 2 del diagrama, donde predomina de forma clara la especie $N_2(g)$. Por otra parte, la concentración de ion NO_3^-, en estas condiciones, sería muy pequeña, del orden de 10^{-12} mol · dm^{-3}. Este resultado es contrario al hecho de que el mar contiene cantidades apreciables de ion NO_3^-. Por ello, se podría decir que el valor del potencial tan reductor como el que proporciona la presencia de la especie H_2O_2, se dé, tal vez, en condiciones ambientales específicas, como podría ser una contaminación local, ya sea por vía química o por procesos biológicos.

Índice alfabético

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco



Manuel Aguilar Sanjuán

Introducción a los

Equilibrios Iónicos

Dr. Manuel Aguilar Sanjuan

Manuel Aguilar es Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Madrid (1974) y Doctor en Química (Ph. D.) por el Royal Institute of Technology de Estocolmo.

Fue profesor agregado de Química Analítica de Barcelona (1972-74) y la Universidad del País Vasco (1975-76) y desde 1977 es Catedrático de Química Analítica en la Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona (ETSEIB) de la UPC.

Es especialista en equilibrios iónicos y métodos de separación, especialidad sobre la cual ha escrito más de 100 publicaciones científicas y ha dirigido 12 tesis doctorales.

Introdujo en España las técnicas de CZE (**Capillary zone electrophoresis**), con las que ha desarrollado diversos estudios sobre contaminantes ambientales de origen industrial.



www.reverte.com